Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Monique Ferreira Leal

Determinação experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases em sistemas com CO_2, n-hexano, n-hexadecano e tetralina

Rio de Janeiro
2015

Monique Ferreira Leal

Determinação experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases em sistemas com CO_2, n-hexano, n-hexadecano e tetralina

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes
Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Rio de Janeiro

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

L435 Leal, Monique Ferreira
Determinação experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases em sistemas com CO_2, n-hexano, n-hexadecano e tetralina. / Renata Maria de Lima Rodrigues. – 2015.
142 f.

Orientador: Márcio Luis Lyra Paredes.
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Pré-sal – Teses. 2. Equilíbrio de fases - Termodinâmica – Teses. 3. Hidrocarbonetos – Teses. I. Paredes, Márcio Luis Lyra. II. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini. III Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 665.612

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

_____ _____

Assinatura Data

Monique Ferreira Leal

Determinação experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases em sistemas com CO_2, n-hexano, h-hexadecano e teralina

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 06 de fevereiro de 2015.

Orientadores:

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes
Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Banca examinadora:

Profª. Dra. Lucia Regina Raddi de Araújo
Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dra. Ana Mehl
Baker Hughes - Rio Research & Technology Center

Rio de Janeiro

2015

DEDICATÓRIA

À minha mãe e ao meu irmão por acreditarem em mim.

AGRADECIMENTOS

Aos meus professores e orientadores Márcio Luis Lyra Paredes e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa por toda paciência, ajuda e sabedoria.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UERJ meu muito obrigado.

Ao Fábio pela ajuda na área computacional. Por sua paciência em ensinar a operar o aparato experimental.

Ao Renan Lucena por todo suporte técnico na resolução dos problemas referente aos equipamentos.

Às alunas de iniciação científica da UFRJ: Karen, Mariana e Vanessa pela ajuda e organização do laboratório.

Aos colegas do GIPQ por todo apoio. Vocês são demais.

Ao Marco Antônio da Secretaria de Pós-Graduação em Engenharia Química da UERJ por ter ajudado na parte burocrática.

À PETROBRAS por fornecer capital e assim e tornar possível a compra dos equipamentos para a realização dos experimentos.

A educação é a arma mais poderosa que se pode usar para mudar o mundo.

Nelson Mandela

RESUMO

Leal, Monique Ferreira. *Determinação experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases em sistemas com CO_2, n-hexano, n-hexadecano e tetralina.* 2015. 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

A descoberta de petróleo na camada de Pré-Sal possibilita a geração de ganhos em relação à dependência energética do país, mas também grandes desafios econômicos e tecnológicos. Os custos de extração são maiores devido a vários fatores como a exigência de equipamentos de exploração que suportem elevadas pressões, altas temperaturas e grandes concentrações de gases ácidos, tais quais, dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Uma das principais preocupações com o CO_2 é evitar liberá-lo para a atmosfera durante a produção. Com a modelagem termodinâmica de dados de equilíbrio de sistemas envolvendo CO_2 supercrítico e hidrocarbonetos é possível projetar equipamentos utilizados em processos de separação. A principal motivação do trabalho é o levantamento de dados de equilíbrio de fases de sistemas compostos de CO_2 e hidrocarbonetos, possibilitando assim prever o comportamento dessas misturas. Os objetivos específicos são a avaliação do procedimento experimental, a estimação e predição dos parâmetros de interação binários para assim prever o comportamento de fases dos sistemas ternários envolvendo CO_2 e hidrocarbonetos. Duas metodologias foram utilizadas para obtenção dos dados de equilíbrio: método estático sintético (visual) e método dinâmico analítico (recirculação das fases). Os sistemas avaliados foram: CO_2 + n-hexano, CO_2 + tetralina, CO_2 + n-hexadecano, CO_2 + n-hexano + tetralina e CO_2 + tetralina + n-hexadecano à alta pressão; tetralina + n-hexadecano à baixa pressão. Para o tratamento dos dados foi utilizada equação de estado cúbica de Peng-Robinson e a regra de mistura clássica.

Palavras-chave: Pré-Sal. Equilíbrio de fases. CO_2 supercrítico. Hidrocarbonetos. Equação de estado cúbica.

ABSTRACT

Leal, Monique Ferreira. *Experimental determination and thermodynamic modeling of phase equilibria in systems with CO_2, n-hexane, n-hexadecane, and tetralin.* 2015. 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The discovery of oil in the pre-salt layer enables the generation of earnings in relation to the energy dependence of the country, but also large economic and technological challenges. Extraction costs are higher due to various factors such as the demand for mining equipment capable of withstanding high pressures, high temperatures and high concentrations of acid gases, as such, carbon dioxide (CO_2) and hydrogen sulfide (H_2S). A major concern with CO_2 is to avoid releasing it into the atmosphere during production. With the thermodynamic equilibrium modeling systems involving data supercritical CO_2 and hydrocarbon is possible to design equipment used in separation processes. The main motivation is the data collection phase equilibrium compounds CO_2 systems and hydrocarbons, thus enabling predict the behavior of these mixtures. The specific objectives are to assess the experimental procedure, the estimation and prediction of binary interaction parameters so as to predict the behavior of phases of ternary systems involving CO2 and hydrocarbons. Two methodologies were used to obtain the equilibrium data: synthetic static method (visual) and analytical dynamic method (recycling phase). The systems were evaluated: CO_2 + n-hexane, CO_2 + tetralin, CO_2 + n-hexadecane, CO_2 + n-hexane + tetralin, and CO_2 + tetralin + n-hexadecane at high pressure; tetralin + n-hexadecane at low pressure. For the treatment of the data was used cubic equation of state of Peng-Robinson and the classical mixing rule.

Keywords: Pre-Salt. Phase equilibrium. Supercritical CO_2. Hydrocarbons. Cubic Equation of State.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de blocos para o cálculo de pressão de bolha 41

Figura 2 Diagrama de blocos para o cálculo de pressão de orvalho 42

Figura 3 Diagrama de blocos para o cálculo de temperatura de bolha.....43

Figura 4 Fluxograma da aparelhagem experimental à alta pressão 46

Figura 5 Principais equipamentos do aparato experimental 47

Figura 6 Célula de equilíbrio e acessórios de montagem 49

Figura 7 Aparato de equilíbrio líquido-vapor do ebuliômetro Fischer Labodest® VLE 602 54

Figura 8 Controlador e indicador de pressão e temperatura (Fischer VLE 602) 56

Figura 9 Válvulas de controle 56

Figura 10 Unidade montada do ebuliômetro de Fischer VLE-602 57

Figura 11 Refratômetro Rudolph modelo A21401 J-357 58

Figura 12 Sistema CO_2(1) + n-hexano(2) a 40°C (x_1= 0,2007; P > P_{bol}).....72

Figura 13 Sistema CO_2(1) + n-hexano(2) a 40°C (x_1= 0,2007; P_{bol} = 17,1 bar) 72

Figura 14 Sistema CO_2(1) + n-hexano(2) a 120°C (x_1= 0,7998; P_{bol} = 114,5 bar) 73

Figura 15 Sistema CO_2(1) + tetralina(2) (x_1= 0,7002; P > P_{bol}).....75

Figura 16 Sistema CO_2(1) + tetralina(2) a 100°C (x_1= 0,7002; ; P_{bol} = 205,1 bar) 76

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 Dados experimentais do sistema CO_2 + n-hexano a 40°C.....60
Gráfico 2 Desvios em pressão para sistema CO_2 + n-hexano a 40°C.....60
Gráfico 3 Desvios em relação à média para o sistema CO_2 + n-hexano a 40°C.....61
Gráfico 4 Dados experimentais e da literatura para o sistema CO_2 + n-hexano a 80° e 120°C 62
Gráfico 5 Desvios dos dados experimentais em relação ao polinômio suavizador da literatura para o sistema CO_2 + n-hexano a 80º e 120°C.....63
Gráfico 6 Dados experimentais e da literatura para o sistema CO_2 + tetralina a 100°C.....64
Gráfico 7 Desvios dos dados experimentais em relação ao polinômio suavizador da literatura para o sistema para sistema CO_2 + tetralina a 100°C.....64
Gráfico 8 Dados experimentais e da literatura para para o sistema CO_2 + n-hexadecano a 40°C 65
Gráfico 9 Desvios dosda dos experimentais em relação ao polinômio suavizador da literatura para o sistema CO_2 + n-hexadecano a 40°C.....66
Gráfico 10 Sistemas Etanol + água a 1013,25 mbar.....67
Gráfico 11 Desvios do sistema etanol + água a 1013,25 mbar (fase vapor).....68
Gráfico 12 Desvio em relação à média do sistema Etanol + água a 1013,25 mbar 69
Gráfico 13 Dados experimentais do sistema CO_2 + n-Hexano 71
Gráfico 14 Dados experimentais do sistema CO_2 + tetralina.....74
Gráfico 15 Dados experimentais do sistema CO_2 + n-Hexadecano 77
Gráfico 16 Curva de calibração do sistema tetralina + n-hexadecano a 20°C 78
Gráfico 17 Dados experimentais do sistema tetralina + n-hexadecano 80
Gráfico 18 Dados experimentais do sistema CO_2 + n-hexano + tetralina.....82
Gráfico 19 Dados experimentais do sistema CO_2 + tetralina +n-hexadecano 84

Gráfico 20 Resultados da modelagem dos dados experimentais para o sistema CO2 + n-hexano 86
Gráfico 21 Desvios em pressão para o sistema CO_2 + n-Hexano 87
Gráfico 22 Resultados da modelagem dos dados experimentais para CO_2 + tetralina 89
Gráfico 23 Desvios em pressão para o sistema CO_2 + tetralina 90
Gráfico 24 Resultados da modelagem dos dados experimentais para CO_2 + n-hexadecano 91
Gráfico 25 Desvios em pressão para o sistema CO_2 + n-hexadecano 92
Gráfico 26 Resultados da modelagem dos dados experimentais para tetralina + n-hexadecano 95
Gráfico 27 Desvios em temperatura para o sistema tetralina + n-hexadecano 95
Gráfico 28 Desvios em pressão para o sistema CO_2 + n-hexano + tetralina a 40°C 98
Gráfico 29 Desvios em pressão o sistema CO_2 + n-hexano + tetralina a 60°C 99
Gráfico 30 Desvios em pressão para o sistema CO_2 + n-hexano + tetralina a 80°C 100
Gráfico 31 Desvios em pressão em pressão para o sistema CO_2 + n-hexano + tetralina a 100°C 101
Gráfico 32 Desvios em pressão em pressão para o sistema CO_2 + tetralina + n-hexadecano a 40°C 103
Gráfico 33 Desvios em pressão para o sistema CO_2 + tetralina + n-hexadecano a 60°C 104
Gráfico 34 Desvios em pressão para o sistema CO_2 + tetralina + n-hexadecano a 80°C 105
Gráfico 35 Desvios em pressão para o sistema CO_2 + tetralina + n-hexadecano a 100°C 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Sistemas e isotermas avaliadas e técnicas experimentais empregadas....32

Tabela 2 Propriedades físicas dos componentes puros....33

Tabela 3 Pressões de bolha do sistema CO_2(1) + n-hexano(2)....70

Tabela 4 Pressões de bolha do sistema CO_2(1) + tetralina(2)....74

Tabela 5 Pressões de bolha do sistema CO_2(1) + n-hexadecano(2)....77

Tabela 6 Dados de equilíbrio das fases líquida e vapor do sistema tetralina(1) + n-hexadecano(2) a 100 mbar....79

Tabela 7 Pressões de bolha do sistema CO_2(1) + n-hexano(2) + tetralina(3)....81

Tabela 8 Pressões de bolha do sistema CO_2(1) + tetralina(2) + n-hexadecano(3)....83

Tabela 9 Valores dos parâmetros de interação binários e desvios absolutos médios para o sistema CO_2 + n-hexano....88

Tabela 10 Valores dos parâmetros de interação binários e desvios absolutos médios para o sistema CO_2 + tetralina....90

Tabela 11 Valores dos parâmetros de interação binários e desvios absolutos médios para o sistema CO_2 + n-hexadecano....92

Tabela 12 Valores dos parâmetros de interação obtidos por correlações para o sistema n-hexano + tetralina....94

Tabela 13 Valores dos parâmetros de interação binários e desvios absolutos médios para o sistema tetralina + n-hexadecano....96

Tabela 14 Desvios absolutos médios para o sistema CO_2 + n-hexano + tetralina....101

Tabela 15 Desvios absolutos médios para o sistema CO_2 + tetralina + n-hexadecano....107

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	18
1.1	**Introdução sobre equilíbrio de fases**	18
1.2	**Técnicas experimentais utilizadas no levantamento de dados de equilíbrio de fases**	19
1.3	**Equilíbrio de fases em sistemas com CO_2 e hidrocarbonetos**	23
1.4	**Revisão da literatura dos modelos termodinâmicos aplicados aos sistemas do presente estudo**	28
2	**MODELAGEM TERMODINÂMICA**	33
2.1	**Modelagem utilizada no tratamento dos dados experimentais**	33
2.1.1	Equação de estado e regra de mistura	34
2.1.2	Obtenção de valores de k_{ij} e l_{ij} utilizados nos cálculos	38
2.1.3	Algoritmos dos cálculos de equilíbrio de fases	40
3	**METODOLOGIA EXPERIMENTAL**	44
3.1	**Materiais**	44
3.2	**Métodos**	44
3.2.1	Método estático sintético visual	45
3.2.1.1	Apresentação do aparato experimental	45
3.2.1.2	Procedimento experimental	50
3.2.2	Método de circulação de fases	53
3.2.2.1	Ebuliômetro de Fischer VLE-602	53
3.2.2.1.1	Procedimento operacional do ebuliômetro de Fischer VLE-602	55
3.2.2.2	Metodologia Analítica	57
4	**RESULTADOS EXPERIMENTAIS**	59
4.1	**Avaliação dos procedimentos experimentais**	59
4.1.1	Célula de equilíbrio	59
4.1.2	Ebuliômetro de Fischer VLE-602	67
4.2	**Resultados experimentais dos sistemas avaliados**	69
4.2.1	Sistema binário CO_2 + n-hexano	70
4.2.2	Sistema binário CO_2 + tetralina	73

4.2.3 Sistema binário CO_2 + n-hexadecano 76
4.2.4 Sistema binário tetralina + n-hexadecano 77
4.2.5 Sistema ternário CO_2 + n-hexano + tetralina 80
4.2.6 Sistema ternário CO_2 + tetralina + n-hexadecano 82
5 **RESULTADOS DA MODELAGEM E DISCUSSÃO** 85
5.1 **Sistema binário: CO_2 + hidrocarboneto** 86
5.1.1 CO_2 + n-hexano 86
5.1.2 CO_2 + tetralina 88
5.1.3 CO_2 + n-hexadecano 91
5.2 **Sistema binário: hidrocarboneto + hidrocarboneto** 93
5.2.1 n-Hexano + tetralina 94
5.2.2 Tetralina + n-hexadecano 94
5.3 **Sistema ternário: CO_2 + hidrocarbonetos** 96
5.3.1 CO_2 + n-hexano + tetralina 97
5.3.2 CO_2 + tetralina + n-hexadecano 102
CONCLUSÕES E SUGESTÕES 108
REFERÊNCIAS 111
APÊNDICE A – Resultados dos cálculos dos desvios da avaliação experimental 116
APÊNDICE B – Resultados da modelagem dos sistemas avaliados 126

INTRODUÇÃO

O interesse por parte de pesquisadores quanto ao levantamento de dados de equilíbrio de sistemas envolvendo dióxido de carbono (CO_2) e hidrocarbonetos se deve à grande quantidade de CO_2 no cenário industrial. Além de causar problemas ambientais já conhecidos, o CO_2 possui em contra partida algumas aplicações em diversos processos industriais.

O levantamento dos dados de equilíbrio de sistemas com hidrocarbonetos e CO_2 é importante do ponto de vista da previsão do comportamento de misturas derivadas do petróleo. Essas misturas são encontradas em numerosos processos de produção onde estes fluidos são convertidos em combustíveis líquidos (LI, DILLARD e ROBINSON,1981).

Dados de equilíbrio líquido-vapor são muito úteis para o projeto de equipamentos utilizados em processos de separação por destilação. Mas, principalmente, o levantamento de dados é importante para o estudo das propriedades termodinâmicas dessas misturas (NODA; OHASHI; ISHIDA, 1987).

Thomas (2001) descreveu a constituição típica do petróleo como uma mistura de hidrocarbonetos, principais constituintes devido à alta porcentagem, além de nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais. Os hidrocarbonetos são classificados em saturados (alcanos ou parafinas – cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas), insaturados (olefinas – apresentam ligações duplas e ou triplas carbono-carbono) e aromáticos (apresentam pelo menos um anel benzênico em sua estrutura). O petróleo contém centenas de compostos químicos tornando-se difícil separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida. Normalmente é separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos que são: gás residual, gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene, gasóleo leve, gasóleo pesado, lubrificantes e resíduos (asfalto, piche e impermeabilizantes).

A descoberta de petróleo na camada de Pré-Sal na região sudeste do litoral do Brasil gerou ganhos em relação à dependência energética do país, mas também grandes desafios econômicos e tecnológicos. Os custos de extração são maiores devido a vários fatores como a exigência de equipamentos de exploração que suportem elevadas pressões, altas temperaturas e elevadas concentrações gases ácidos como H_2S e CO_2. Os reservatórios do pré-sal são ricos em CO_2 que é de

ocorrência natural da própria formação do óleo. A grande quantidade deste gás tornou-se um dos principais gargalos da exploração e produção de petróleo. Uma das principais preocupações é sequestrar, processar e armazená-lo com segurança evitando liberá-lo para a atmosfera durante a produção. Devido o CO_2 ser um dos gases do efeito estufa, a sua liberação poderá agravar ainda mais os problemas climáticos.

Uma das aplicações do CO_2 é utiliza-lo como fluido extrator. A extração com fluido supercrítico é um processo de separação com ampla aplicação em vários ramos industriais. Deve-se destacar atenção ao CO_2 como agente extrator, pois é um produto barato, de fácil produção e alta pureza. Por não ser tóxico, não há problema na geração de resíduos, pois não apresenta riscos à saúde humana caso ele permaneça no produto final após a sua evaporação. O levantamento de dados de misturas de hidrocarbonetos e CO_2 também é importante do ponto de vista da extração de substâncias termossensíveis. Devido estas vantagens pode ser utilizado em indústrias do ramo alimentício e farmacêutico (WAGNER; WICHTERLE,1987).

Os objetivos gerais do presente estudo são: determinação experimental do equilíbrio de fases e a modelagem dos sistemas binários para descrever o comportamento dos sistemas ternários envolvendo CO_2 e hidrocarbonetos. Os objetivos específicos são: (i) determinação experimental do equilíbrio de fases de misturas sintéticas de hidrocarbonetos representativos de frações de petróleo que são os hidrocarbonetos parafínicos n-hexano, n-hexadecano e o aromático 1,2,3,4 tetrahidronaftaleno (tetralina); (ii) estimação dos parâmetros de interação binária; (iii) avaliação do comportamento de fases dos sistemas ternários das substâncias avaliadas a partir da modelagem dos seus respectivos sistemas binários.

A contribuição deste trabalho poderá possibilitar a modelagem termodinâmica de sistemas multicomponentes, a partir de sistemas binários das substâncias presentes em misturas complexa.

A dissertação encontra-se estruturada em 5 capítulos descritos a seguir.

No capítulo 1 é apresentada a revisão bibliográfica e nesta encontra-se uma breve introdução sobre equilíbrio de fases. Também é apresentada a revisão de dados de equilíbrio de fases a altas e baixas pressões de trabalhos disponíveis na literatura para os sistemas estudados no presente trabalho.

O capítulo 2 aborda o modelo termodinâmico utilizado no tratamento de dados de equilíbrio de fases do presente estudo

O capítulo 3 apresenta as metodologias experimentais bem como as suas respectivas descrições dos aparatos utilizados para o levantamento de dados de equilíbrio.

No capítulo 4 são apresentadas as avaliações dos procedimentos experimentais com base nos dados da literatura e os resultados experimentais dos sistemas binários e ternários abordados neste trabalho.

No capítulo 5 são apresentados os resultados da modelagem dos dados e a discussão dos resultados obtidos dos sistemas binários e ternários estudados.

A conclusão do estudo e as sugestões apresentadas para trabalhos futuros apresentam o fechamento do trabalho.

O último tópico contém as referências utilizadas como fonte de consulta para o desenvolvimento do presente estudo.

1 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo reserva-se a pesquisa de trabalhos análogos ao realizado no presente estudo que serviram de alicerce para o desenvolvimento deste trabalho. O mesmo inicia-se com uma breve introdução sobre equilíbrio de fases. É apresentado, também, um resumo das técnicas utilizadas no levantamento de dados de equilíbrio de fases a altas e baixas pressões em trabalhos disponíveis na literatura; uma revisão de trabalhos publicados envolvendo equilíbrio de fases em sistemas com CO_2, e principalmente os hidrocarbonetos n-hexano, n-hexadecano e tetralina; e uma revisão dos modelos termodinâmicos aplicados aos sistemas do presente estudo.

1.1 **Introdução sobre equilíbrio de fases**

A termodinâmica envolve o estudo da predição das condições em que um sistema atingirá seu estado de equilíbrio. No equilíbrio, o estado de um sistema fechado não tem tendência a mudanças de forma espontânea, e não ocorrem variações das propriedades do sistema com o tempo, pelo menos as macroscópicas.

Um sistema fechado pode ser caracterizado pelas suas propriedades medidas de PVT (pressão, volume e temperatura). E se este sistema estiver em equilíbrio, pode ocorrer dependendo das condições, a existência de mais de uma fase. Como o equilíbrio de fases é um dos principais tópicos da termodinâmica química, o mesmo é usado para determinar as composições químicas das diferentes fases que coexistem em uma mistura a uma dada temperatura e uma dada pressão especificadas. No equilíbrio líquido-vapor, por exemplo, tem-se o equilíbrio térmico ($T^l = T^v$) e o equilíbrio mecânico ($P^l = P^v$) entre a fase líquida e a fase vapor (KORETSKY, 2013).

Em indústrias químicas, de petróleo e farmacêutica, líquidos e gases passam por mudanças físicas e químicas em processos de separação e misturas. Avaliando o problema por esse ângulo, não somente temperatura e pressão como a

composição dessas misturas se torna essencial. Assim a definição de potencial químico facilita a compreensão do equilíbrio de fases e reações químicas. A energia de Gibbs é função de T, P e n $(nG = f(P, T, n_1, n_2, \ldots n_i \ldots))$, e o potencial químico de uma espécie i em uma mistura, onde n é o número de mols das espécies presentes no sistema, é por definição: $\mu_i \equiv [\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}]_{P,T,n_j}$. Em um sistema bifásico, no equilíbrio, identificado pelas fases α e β além da igualdade de temperatura e pressão o potencial químico $(\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta})$ de cada espécie é o mesmo (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

1.2 **Técnicas experimentais utilizadas no levantamento de dados de equilíbrio de fases**

Diversos trabalhos reportados na literatura descrevem técnicas de obtenção de dados de equilíbrio de fases a altas e baixas pressões. Aparatos experimentais foram desenvolvidos utilizando-se principalmente células de equilíbrio de aço inox com volume fixo e variável. Em algumas destas técnicas a obtenção de dados de equilíbrio era puramente visual, determinado pela observação e interpretação do analista. Entretanto outras técnicas dispunham de aparatos mais elaborados, integrados a um aparato analítico, que realizava amostragem das fases, em equilíbrio, para posterior análise dos dados.

Deiters e Schneider (1986) abordaram uma explicação a respeito dos métodos experimentais utilizados para obtenção de dados de equilíbrio de fases em altas pressões. As vantagens e desvantagens destes métodos são descritas neste trabalho. Os métodos abordados são o estático sintético e o analítico. O método sintético é um dos métodos mais antigos de investigação de equilíbrio de fases no qual uma mistura de composição global conhecida é preparada. Os resultados experimentais típicos deste método são diagramas de fases do tipo P-x e T-x. O método analítico difere do sintético em relação ao não conhecimento preciso da concentração global. Em ambos os métodos a temperatura e a pressão são

ajustadas para provocar uma separação de fase. No método analítico as amostras das fases são analisadas por métodos que dependem do estado de cada fase. Por conseguinte o método sintético é relativamente barato, pois não requer dispositivos analíticos e é capaz de gerar muita informação num curto espaço de tempo. Uma desvantagem do método sintético é que o limiar da formação de uma nova fase depende muito da interpretação e experiência do analista. Uma quantidade considerável da nova fase deve aparecer a fim de que a mesma possa ser visível. O método analítico é geralmente mais lento e mais caro, mas não está limitado a sistemas binários. O método analítico só funciona bem longe de pontos críticos. Ele não pode ser aplicado, no entanto, na vizinhança dos pontos críticos, onde o equilíbrio é perturbado por amostragem.

De acordo com o trabalho de Vieira de Melo (1997), a escolha da técnica experimental para a determinação do equilíbrio de fases está diretamente relacionada com a natureza físico-química das substâncias que se deseja medir. E outro fator de maior relevância é a variável a ser medida e a precisão desejada desta variável. Opções de métodos experimentais em alta pressão foram descritos com base em trabalhos anteriores e uma classificação para cada um foi proposta pelo autor conforme pode ser verificado a seguir:

- Métodos dinâmicos caracterizam-se por ter deslocamentos entre as fases. Os dois tipos de métodos dinâmicos distinguem-se quanto ao modo pelo qual o contato entre as fases envolvidas é estabelecido no equilíbrio.
  - Método Dinâmico extrativo (ou de Saturação) – nesta técnica a célula de equilíbrio atua como um saturador. O sólido introduzido no interior da célula atua como uma fase estacionária, análogo a uma coluna cromatográfica. O fluido supercrítico tem a função de gás de arraste, fase móvel, possibilitando assim solubilizar o produto de interesse presente na amostra sólida. A vantagem da técnica é a simplicidade de obtenção da amostra, dependendo do tempo de contato do sólido com o fluido supercrítico. E a desvantagem é que apenas a fase rica no solvente supercrítico é analisada. Não é possível realizar análise da fase pesada (soluto) no equilíbrio.

- Método Dinâmico contínuo – também chamado de método de fluxo contínuo, pois consiste em bombear uma mistura, já aquecida, para a célula de equilíbrio, onde a mesma atua como uma câmara de *flash,* onde a mistura é separada em duas fases. A mistura e o fluido supercrítico passam antes de entrar na célula em um misturador. E admite-se que no misturador o estado de equilíbrio é atingido. Então, as fases separadas são coletadas para análise, onde a fase leve é retirada no topo da célula e a fase pesada no fundo. Para isso a célula é montada no aparato verticalmente. Este tipo se técnica é utilizada em experimentos com substâncias termossensíveis, em que o tempo para que as condições de equilíbrio sejam atingidas é reduzido. Este método é aplicado apenas para fases fluidas e a sua desvantagem é o grande consumo de reagentes.

o Métodos estáticos apresentam como característica fundamental o fato do sistema ser fechado. A composição das fases coexistentes é determinada indiretamente (método estático sintético) ou quando ocorre a amostragem das fases em equilíbrio para posterior análise (método estático analítico).

- Método Estático Sintético – como não há amostragem, a composição das fases no equilíbrio é determinada indiretamente. A composição global da mistura, no início do experimento, é conhecida e as condições de temperatura e pressão são ajustadas. A célula de equilíbrio é provida de janelas (visores) para iluminação e visualização do seu interior no momento da transição de fase. Esta célula é de volume variável, pois é provida de pistão em que é possível a variação gradual de pressão por regulagem de válvulas micrométricas. O experimento parte de uma mistura em uma única fase, que por redução gradual da pressão surge uma segunda fase que é determinada visualmente por apresentar turvação, névoa ou bolhas. Sendo então, possível traçar diagramas de curvas de bolhas e orvalho e assim localizar a transição de fase da mistura. Para sistemas binários este método permite o cálculo

iterativo da composição das fases no equilíbrio a partir dos valores de temperatura e pressão. A principal vantagem desta técnica é a simplicidade e o menor consumo de reagentes. A desvantagem é a necessidade de descarregar, desmontar e limpar a célula para a mudança de composição global.

- Método Estático Analítico – não é necessário saber a composição global da mistura no início, pois no equilíbrio a composição das fases é determinada por análise. O método estático analítico tem como equipamento principal uma célula de equilíbrio de volume constante, ou seja, fixo. A pressurização da mistura é realizada bombeando fluido supercrítico até a pressão desejada. Também há visores para observar a transição ou a inversão de fases. A maior dificuldade do método é a retirada de amostras da célula sem provocar perturbações. Uma vez feita a amostragem, a composição da mistura é alterada. Mas este fato é irrelevante, pois no próximo estado de equilíbrio outra coleta de amostra é realizada para análise. A vantagem do método é permitir variação de composição da mistura estudada sem a necessidade de desmontar a célula.
- O método de recirculação surgiu como uma melhoria do método estático analítico visando solucionar problemas como a queda de pressão e distúrbios no equilíbrio durante a amostragem. A característica desta técnica é também apresentar sistema fechado e ocorrer amostragem de fases no equilíbrio. Autores o classificam como dinâmico devido ao deslocamento das fases, e outras vezes como estático analítico porque o sistema é fechado e apresenta semelhanças de amostragem com este método. Duas de suas principais vantagens é a amostragem ser feita de forma mais fácil e segura e a outra é a redução de tempo para atingir o equilíbrio.

1.3 **Equilíbrio de fases em sistemas com CO_2 e hidrocarbonetos**

A revisão bibliográfica deste tópico enfoca o tipo de aparato experimental utilizado na determinação de dados de equilíbrio reportado pelos autores, além dos tipos de sistemas envolvendo CO_2 e hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e naftênicos. Mas principalmente, dando maior enfoque aos sistemas com os hidrocarbonetos alifáticos n-hexano, n-hexadecano e o aromático 1, 2, 3, 4 tetrahidronaftaleno (tetralina) que são relevantes ao presente estudo.

Ohgaki e Katayama (1976) mediram dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) a alta pressão para sistemas binários CO_2+metanol, CO_2+n-hexano e CO_2+ benzeno nas isotermas de 25°C e 40°C e a faixa de pressão observada foi de 4,4 a 79,5 atm para os três sistemas medidos. O aparato era composto de célula de equilíbrio de aço inoxidável e dois visores, janelas de vidro pirex, para permitir a visualização do interior da célula no momento da transição de fases. No equilíbrio, a amostragem era realizada em tubos de aço. A análise das fases em equilíbrio foi determinada por cromatografia gasosa acoplada ao aparato. Os autores utilizaram método de recirculação da fase vapor para a medida de dados de ELV dos mesmos sistemas analisados. A diferença na composição da fase líquida obtida entre os dois métodos foi inferior a 0,2% molar em condições equivalentes. Embora com técnicas experimentais distintas os resultados experimentais apresentaram valores similares nas mesmas condições.

Sebastian et al. (1980) mediram dados de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas binários CO_2 + n-decano e CO_2 + n-hexadecano de 190 a 310°C realizadas em pressões de 20, 30, 40 e 50 bar. Os dados reportados estão de acordo com dados medidos por outros autores medidos pelo método estático.

Uma investigação do comportamento de fases de misturas de CO_2 + tetralina em temperaturas elevadas foi realizada por Sebastian et al. (1980). Em obras anteriores, com outros hidrocarbonetos e CO_2, os autores reportam resultados de solubilidade com o objetivo de ampliar o conhecimento do comportamento das misturas. As quatro temperaturas de trabalho foram 190°, 270°, 350°, e 390°C. Nas três temperaturas mais baixas as pressões observadas foram de 20 a 50 atm; na temperatura mais alta as pressões observadas foram de 30 a 50 atm. Para cada temperatura e pressão de equilíbrio medidos foram realizadas 2 amostragens e os

valores de fração molar das fases líquida e vapor de CO_2 obtidos tiveram reprodutibilidade de composições até a quarta casa decimal.

Li, Dillard e Robinson (1981) mediram dados de equilíbrio de fases para o sistema CO_2 + n-hexano nas temperaturas de 40°, 80° e 120°C. As faixas de pressão medidas foram em média de 6,8 atm até faixas próximas à pressão crítica do sistema. Os dados foram obtidos em um aparato composto por célula de equilíbrio a volume variável com janelas para visualizações da transição das fases. Amostragens das fases foram realizadas para análise por cromatografia. O objetivo do estudo foi fornecer informações adicionais sobre o sistema binário, pois o levantamento de dados da literatura sobre equilíbrio de fases de sistemas n-parafina e dióxido de carbono levantavam questões sobre a precisão dos dados para o sistema citado. Quanto aos resultados dos dados, os autores reportaram que encontraram valores diferentes dos reportados por Ohgaki e Katayama (1976). A curva pressão/composição da fase líquida do trabalho de Ohgaki e Katayama apresentou valores menores que os resultados do trabalho de Li, Dillard e Robinson (1981) a 40°C. Em geral, os dados de pressão/composição (curva de bolha) reportados em estudos anteriores apresentaram, também, valores menores.

Inomata et al (1986) reportaram dados de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas binários CO_2-heptano, CO_2-decano, CO_2-trans-decalina, CO_2-tetralina, CO_2-quinolina, benzeno-tetralina e benzeno-quinolina nas temperaturas de 340 a 710 K e em pressões até 23 MPa. Neste trabalho os autores propuseram um novo tipo de aparato experimental baseado no método estático e realizaram algumas modificações para minimizar o tempo de residência da mistura dentro da célula de equilíbrio. O objetivo era diminuir este tempo de residência devido à presença de substâncias, na mistura, sensíveis a altas temperaturas. O novo aparato era composto por um sistema de autocontrole de pressão e descarregamento automático da célula de equilíbrio no momento em que ocorre a separação das fases uma vez que o equilíbrio é atingido nas condições investigadas.

Charoensombut-Amon, Martin e Kobayashi (1986) desenvolveram um equipamento para medir propriedades termodinâmicas e de transporte dos fluidos em altas pressões. O aparelho foi utilizado para medir as propriedades volumétricas das fases do dióxido de carbono supercrítico em n- hexadecano à baixas pressões até a proximidades da pressão crítica.

Wagner e Wichterle (1987) construíram um aparato baseado no método estático analítico (aparelhagem instrumental acoplada a um cromatógrafo). A obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor tinha a finalidade de verificar como CO_2 poderia ser utilizado como solvente de extração e assim poder projetar separadores industriais. Para a levantamento de dados os sistemas binários CO_2 + n-hexano e CO_2 + 1-hexeno, o primeiro parafínico e segundo olefínico foram avaliados nas temperaturas de 30°, 40° e 50°C entre pressões de 2 MPa e perto da pressão crítica das substâncias em 9 MPa.

Kaminish, Yokoyama e Takahashi (1987) reportaram em seu trabalho que apesar de haver muitos dados de sistemas binários hidrocarbonetos-CO_2 na literatura, os mesmos se apresentavam em faixas superiores a 298,15 K. Os autores assinalaram também que grandes discrepâncias quantos aos resultados de dados da literatura apareciam na curva de pressão de bolha. Para ampliar esta faixa e facilitar a correlação entre os dados existentes, medições de pressão para os sistemas CO_2-benzeno, CO_2-n-hexano e CO_2-ciclo-hexano foram realizadas nas temperaturas de 273,15, 283,15, 298,15 e 303,15 K e pressões até 7 MPa. O procedimento experimental utilizado foi estático sintético. A célula de equilíbrio utilizada na medida dos dados era de vidro pirex e sua pressão máxima testada foi de 20 MPa.

Kim et al. (1989) mediram dados de equilíbrio de fases e investigaram a solubilidade em sistemas binários contendo hidrocarbonetos aromáticos (anisol, benzaldeído, tetralina e 1-metil-naftaleno) e solventes supercríticos (CO_2 e etano). Para o levantamento dos dados foi utilizada uma aparelhagem composta por um sistema dinâmico de circulação das fases líquida e vapor. As faixas de temperatura e pressão analisadas foram de 343,6 a 373,1 K e 3,2 a 22,1 MPa respectivamente.

Chou, Forbert e Prausnitz (1990) reportaram dados de equilíbrio líquido vapor a altas pressões nas temperaturas de 71,1 e 104,4°C para os sistemas binários CO_2 + n-decano, CO_2 + tetralina e o ternário CO_2 + n-decano + tetralina. Os dados de equilíbrio foram obtidos pelo método estático com a circulação da fase vapor e amostragem das fases fluidas analisadas por cromatografia. Os autores reportam também que o CO_2 é mais solúvel em n-decano que em tetralina devido ao maior efeito entrópico, favorecendo a solubilidade do CO_2.

Tanaka, Yamaki e Kato (1993) mediram dados de solubilidade e densidades de dióxido de carbono em pentadecano, hexadecano e mistura pentadecano +

hexadecano. Um novo método experimental para a medição de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões foi apresentado com base na regra das fases. A solubilidade e densidades do CO_2 em pentadecano, hexadecano, e em um mistura equimolar de pentadecano + hexadecano foram medidos a 313,15 K. O menor desvio absoluto médio em solubilidade foi observado para o sistema CO_2 +n-hexadecano.

Walther e Maurer (1993) estudaram misturas de CO_2 e benzenos substituídos a elevadas pressões nos sistemas binários CO_2 + benzonitrila, CO_2 + Álcool Benzílico, CO_2 + 2-terc-butilfenol, CO_2 + metoxibenzeno, e CO_2 + tetralina a temperaturas entre 313 e 393 K e pressões de até 20 MPa. Foi realizada a interpolação dos dados experimentais com os de outros autores e o desvio relativo médio em pressão e composição da fase vapor para metoxibenzeno apresentados foram de 3,6% e 13,7% respectivamente.

O comportamento de equilíbrio de fases com CO_2 supercrítico de sistemas binários e ternários com hidrocarbonetos aromáticos também foi investigado por Mukhopadhyay e De (1995). Os hidrocarbonetos selecionados possuem massas moleculares próximas, os quais foram decalina, tetralina, p-anisaldeído, ácido anísico, timol e mentol. O equilíbrio foi medido ao longo de um intervalo de pressão de 55 a 160 bar e nas temperaturas de 323 a 373 K com dióxido de carbono. Os dados foram gerados por aparato experimental baseado no método estático.

Choi e Yeo (1998) realizaram o levantamento de dados nas proximidades do ponto crítico para os sistemas binários CO_2 + hexano, CO_2 + heptano, CO_2 + octano e CO_2 + nonano pelo método visual em célula de equilíbrio a volume variável, com as frações molares de CO_2 variando de 0,834 a 0,974. O ponto crítico e os pontos de bolha e orvalho foram medidos nas temperaturas de 308,1 a 403,1 K a as pressões medidas na faixa 75 a 153,41 bar. Os autores encontraram concordância com outros dados reportados na literatura, mas não modelaram os dados para validar os pontos de bolha e orvalho encontrados.

Rincón e Trejo (2001) investigaram a extração de n-octadecano em CO_2 supercrítico. Este trabalho apresenta resultados experimentais de equilíbrio de fases para os sistemas CO_2 + n-octadecano no intervalo de temperatura 310 a 353 K, e intervalo de pressão 10 a 20 MPa. Também foi verificada a solubilidade do n-decano, n-hexadecano em CO_2 supercrítico. O aparato experimental utilizado é composto de célula de equilíbrio e saturador e outros equipamentos que compõem o

aparato. Os autores reportaram que a solubilidade do n-hexadecano em CO_2 supercrítico aumenta com o aumento da pressão.

Tsuji et al. (2004) mediram a pressão de bolha e densidade da mistura dióxido de carbono supercrítico + óleo lubrificante em dois tipos de aparato experimental. Um baseado no método sintético e outro no método de recirculação. Para garantir a confiabilidade dos dados experimentais, a pressão de bolha foi medida para o sistema CO_2 + decano em 344,3 K nos dois aparatos. No primeiro aparato a pressão de bolha foi repetida 3 vezes. No aparelho do tipo de recirculação apenas um dado experimental era obtido a partir de uma medição após equilíbrio ser atingido em 24 h.

Vitu et al. (2007) mediram pressões de bolha e orvalho em célula de equilíbrio pelo método visual para uma mistura sintética contendo octano, hexadecano, metilciclo-hexano, cis-decalina, e tolueno. A mistura sintética de hidrocarbonetos foi considerada como um único componente, logo a mistura CO_2 + hidrocarbonetos foi considerada uma mistura pseudobinária. Para cada composição de CO_2 foram medidas as pressões de bolha e orvalho nas temperaturas de 292,95 a 373,35 K.

Mehl (2009) mediu pressões de bolha pelo método estático sintético nas isotermas de 40 e 50°C e a faixa de pressão observada foi de 30 a 172 bar para todos os sistemas avaliados que foram: CO_2 + n-hexadecano, CO_2 + decalina, CO_2 + n-hexadecano + decalina, CO_2 + decalina + n-hexadecano + tetralina, CO_2 + decalina + n-decano + tetralina, e CO_2 + n-hexadecano + decalina + n-decano + tetralina.

Zamudio, Schwarz e Knoetze (2011) mediram dados de equilíbrio de fases para os sistemas binários com CO_2 supercrítico em alcoóis isômeros ramificados com cadeia de dez carbonos (1-decanol, 2-decanol, 3,7-dimetil-1-octanol, 2,6-dimetil-2-octanol e 3,7- dimetil-3-octanol) e com hidrocarboneto isômero ramificado, também com dez carbonos (n-decano, 2-metil-nonano, 3-metil-nonano e 4-metil-nonane). As medidas de equilíbrio de fases foram realizadas a temperaturas entre 308 K e 348 K e composições de CO_2 entre 0,0153 e 0,697. Os dados de equilíbrio foram determinados pelo método sintético visual.

Rocha et al. (2013) mediram dados de equilíbrio em um aparato baseado no método sintético visual para os sistemas ternários decano + água + CO_2 e decalina + água + CO_2 e observaram as transições de fase nas temperaturas de 313,15, 323,13 e 333,15 K. Os dados experimentais reportados foram comparados com os

de outros autores e nenhuma modelagem foi descrita na publicação deste trabalho. Apenas foi verificado como a água interfere no equilíbrio e no comportamento das fases em elevadas pressões.

Em relação ao aparato experimental utilizado no levantamento de dados experimentais a alta pressão, a maioria dos autores reportaram a utilização do método estático sintético visual e método estático sintético analítico. Os dados obtidos dos sistemas com CO_2 e hidrocarbonetos estão de acordo com alguns dados reportados na literatura, os quais serão apresentados no capítulo 4 de resultados experimentais. Embora os autores tenham medido o mesmo sistema por métodos diferentes os resultados obtidos tinham valores aproximados.

Os sistemas binários avaliados neste trabalho foram reportados por diversos autores, entretanto a faixa de temperatura avaliada neste estudo não tenha sido totalmente encontrada.

Dados de equilíbrio para os sistemas ternários CO_2 + n-hexano + tetralina e nem para o sistema CO_2 + tetralina + n-hexadecano abordados neste trabalho não foram encontrados na literatura.

1.4 **Revisão da literatura dos modelos termodinâmicos aplicados aos sistemas do presente estudo**

Este tópico destina-se à compilação dos modelos termodinâmicos utilizados para modelar dados de sistemas que fazem parte do escopo deste trabalho com o intuito de compará-los com o modelo termodinâmico escolhido.

No que diz respeito aos cálculos de sistemas com hidrocarbonetos, Prausnitz e Chueh (1968 *apud* TANG; KITAGAWA, 2005) descreveram, com base em trabalhos de outros autores, uma correlação para o parâmetro de interação binária que pode ser predito somente pelas propriedades físicas dos componentes puros. Esta correlação para o parâmetro de interação binária resulta da teoria das forças de dispersão de London, negligenciando pequenas variações no potencial de ionização. Os autores recomendam que a correlação proposta deva ser usada apenas para misturas de parafinas, pois para outros sistemas podem levar a erros grandes.

No trabalho de Ohgaki e Katayama (1976) os coeficientes de atividade da fase líquida e os coeficientes de fugacidade na fase vapor do sistema CO_2 + n-hexano foram determinados usando a equação de estado de Redlich-Kwong para o CO_2 na fase de vapor.

Li, Dillard e Robinson (1981) modelaram os dados do sistema CO_2 + n-hexano nas temperaturas de 40°, 80° e 120°C com a equação de estado de Soave e regra de mistura clássica. O valor do parâmetro de interação binária foi determinado por minimização da soma dos quadrados nas composições das fases líquida e vapor previsto na temperatura e pressão fixas. Os cálculos revelaram um aumento da dispersão dos dados perto do ponto crítico. Os pontos mais altos de pressão de cada isoterma analisada foram eliminados. Com isso erros na predição da composição da fase vapor foram reduzidos a 0,005, em média, de fração molar enquanto que a predição da fase líquida não foi afetada.

A modelagem dos dados reportados por Inomata et al. (1986) para o sistema CO_2 + tetralina e os outros citados no tópico anterior foi realizada com a equação de estado de Soave Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) e uma equação estendida de BWR (Nishiumi e Saito, 1975).

Para o tratamento dos dados experimentais do sistema binário CO_2 + n-hexano e CO_2 + 1-hexeno reportados por Wagner e Wichterle (1987) a não idealidade das fases líquida e vapor foram expressas por meio das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, modificada por Graboski e Daubert (1978) e Peng e Robinson utilizando regras de mistura clássica em ambos os casos.

Nishiumi, Arai e Takeuchi (1988) propuseram uma correlação para obter o parâmetro de interação binária que abrange sistemas compostos de hidrocarbonetos, dióxido de carbono, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio. Os grupos foram criados a partir de dados experimentais de trabalhos anteriores dos autores e outros compilados de Reid, Prausnitz e Sherwood. Alguns sistemas foram recalculados utilizando a correlação proposta. Para sistemas contendo alcanos de C_1 a C_{16} e cicloalcanos o desvio absoluto em fração molar foi de 0,7%; para sistemas contendo alcenos os desvios encontrados foram de 1,7%; sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos apresentaram desvios de 1,1%; para o sistema com CO_2 + n-hexadecano, especificamente, apresentou desvio absoluto médio de 0,025. Para verificar a capacidade da correlação, sistemas ternários foram calculados utilizando o parâmetro binário obtido da correlação. Os valores

reportados mostram que a correlação dá excelentes resultados para predição de equilíbrio líquido-vapor para sistemas multicomponentes.

Gao et al. (1992) propuseram uma correlação para calcular o parâmetro de interação binária k_{ij} da regra de mistura clássica utilizando a equação de estado de Peng-Robinson para misturas de hidrocarbonetos leves, cicloalcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos de C_1 a C_{10} átomos de carbono, como uma função da temperatura crítica e do fator de compressibilidade. Os resultados dos cálculos reportados mostraram que os desvios são baixos entre pressão de bolha calculada utilizando o parâmetro predito pela correlação e a pressão experimental.

Lee et al. (1992) modelaram dados de equilíbrio em pressões baixas a moderadas dos sistemas n-decano + tetralina, n-hexadecano + tetralina, n-decano + 1-Methylnaphthaleno e 1-Methylnaphthaleno + tetralina. A equação de estado de Peng-Robinson foi utilizada para descrever as fases líquida e vapor nas temperaturas 473,15, 533,15 e 573,15 K. O desvio relativo médio percentual entre as pressões calculadas e experimentais foi menor que 1,6%.

Nieuwoudt e Rand (2002) reportaram o levantamento de dados de CO_2 e n-alcanos (n-C_{12}, n-C_{16}, n-C_{20}, n-C_{24}, n-C_{28}, e n-C_{36},) nas temperaturas de 313 a 367 K. Várias equações de estado foram testadas para verificar a que melhor se ajustava aos dados experimentais. As quatro equações de estado utilizadas para a modelagem dos dados experimentais foram: Soave–Redlich–Kwong (SRK), Peng-Robinson modificada desenvolvida por Stryjek e Vera, Patel e Teja e da mecânica estatística a equação de estado CSPHC - *Cubic Simplified Perturbed Hard Chain*. Foi utilizada a regra de mistura de Van der Waals com dois parâmetros de interação (k_{ij} e l_{ij}). Das equações de estado investigadas, a que melhor ajustou os dados experimentais foi a de Patel e Teja.

Lay, Taghikhani e Ghotbi (2006) investigaram a solubilidade de CO_2 em hidrocarbonetos nos seguintes sistemas: CO_2 + benzeno, CO_2 + n-hexano, e CO_2 + tolueno. As solubilidades foram medidas nas temperaturas de 293,15, 298,15 e 308,15 K e as pressões alcançadas chegaram a 8 MPa. Os dados experimentais foram modelados pela equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática com um único parâmetro e apresentaram percentual de desvio relativo absoluto médio de 1,3% em pressão. Os resultados obtidos a partir da equação de estado de Peng e Robinson correlacionaram com precisão os dados experimentais.

Vitu et al. (2007) realizaram medições de pressões de bolha e orvalho para uma mistura sintética pseudobinária contendo octano, hexadecano, metilciclo-hexano, cis-decalina, e tolueno. Os dados experimentais foram tratados com o modelo PPR 78 (*Predictive Peng-Robinson equation of state)* desenvolvido pela Jaubert et al.(1978) a partir da equação de estado de Peng- Robinson, na qual o parâmetro de interação binária dependentes da temperatura, são previstos por um método de contribuição grupo. A regra de mistura clássica foi utilizada com apenas um parâmetro. A mesma equação foi utilizada para a modelagem dos dados de trabalho anteriores Jaubert e Mutelet (2004), Jaubert et al. (2005) e Vitu, Jaubert, e Mutelet (2006). Os resultados indicam claramente que o modelo PPR 78 é um bom modelo de previsão, pois o desvio absoluto médio entre as pressões experimentais e calculadas pelo modelo é de cerca de 5,5 bar, ou seja, 9,2% em relação as pressões medidas.

Lay (2010) mediu dados de pressão de bolha para os sistemas CO_2 + n-hexano, CO_2+ n-heptano, CO_2+ metilbenzeno e CO_2+ metilbenzeno. Os dados foram levantados na faixa de frações molares de CO_2 de 0,502 a 0,91 e na faixa de temperaturas de 293, 15 a 313, 15 K. O autor Investigou também o efeito da temperatura e da concentração de CO_2 na pressão de bolha. A equação de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática de apenas um parâmetro foi utilizada para correlacionar os dados experimentais e os desvios reportados estão dentro de erro experimental.

Costa et al. (2014) selecionaram vários sistemas binários e ternários da literatura envolvendo CO_2 para avaliar o desempenho dos modelos PR-LCVM-UNIFAC (EDE de Peng–Robinson com constantes da regra de mistura de Vidal e Michelsen) e PR-CMR (Peng- Robinson e regra de mistura clássica). Os autores estenderam a aplicação do modelo de PR-LCVM-UNIFAC para os casos em que é necessária uma mistura de dois solventes orgânicos. Pressões de bolha de misturas ternárias foram previstas usando este modelo. Apesar do uso de dois parâmetros ajustáveis para cada sistema binário, PR-CMR não é capaz de dar bons resultados quando aplicada a sistemas ternários

Como verificado ao longo da revisão bibliográfica, a maioria dos autores reportaram o tratamento de dados experimentais com a utilização da equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática para os sistemas avaliados similares ao presente estudo. Alguns consideraram a regra de mistura quadrática

com apenas um parâmetro. Com base nesta revisão a mesma equação foi selecionada para tratar os dados experimentais do presente trabalho.

A Tabela 1 mostra um resumo da literatura dos principais trabalhos dos sistemas binários avaliados neste estudo, as condições de temperatura dos experimentos e as técnicas experimentais empregadas.

Tabela 1 – Sistemas e isotermas avaliadas e técnicas experimentais empregadas

Sistemas	Isotermas	Técnica Experimental	Referência
CO_2 + n-hexano	25°; 40°C	Estático analítico / recirculação da fase vapor	Ohgaki e Katayama (1976)
	40°; 80°; 120°C	Estático analítico	Li, Dillard e Robinson (1981)
	30°; 40°; 50°C	Estático analítico	Wagner e Wichterle (1987)
	40°C	Estático sintético	Lay (2010)
CO_2 + Tetralina	190° a 390°C	Estático analítico	Sebastian et al.(1980)
	70°; 100°C	Recirculação de fases	Kim et al. (1989)
	71,1°; 104,4°C	Estático analítico	Chou, Forbert e Prausnitz (1990)
CO_2 + n-hexcadecano	40°C	Estático analítico	Charoensombut-Amon, Martine Kobayashi (1986)

Fonte: O autor, 2015

2 MODELAGEM TERMODINÂMICA

A modelagem dos sistemas avaliados foi realizada com a equação de estado de Peng-Robinson, devido a sua ampla aplicação para sistemas com CO_2 supercrítico e hidrocarbonetos, e regra de mistura quadrática. Também foram selecionados modelos preditivos de k_{ij} por correlações da literatura para a modelagem dos dados experimentais para misturas de hidrocarbonetos. Para a realização dos cálculos foi necessário estar de posse das propriedades críticas dos componentes puros, apresentados na tabela 2, para assim relacionar os parâmetros da regra de mistura com os das espécies puras. As propriedades são: temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), volume crítico (V_c), fator de compressibilidade crítico (Z_c) e fator acêntrico (ω).

Tabela 2 – Propriedades físicas dos componentes puros

Componentes	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (m^3/kmol)	Z_c	ω
CO_2	304,21	73,83	0,094	0,274	0,22362
n-hexano	507,60	30,25	0,371	0,266	0,30126
n-hexacadecano	723,00	14,00	0,944	0,220	0,71740
tetralina	720,00	36,50	0,408	0,249	0,33526

Fonte: DIPPR Information and Data Evaluation Manager. DIADEM Public Version 1.2, 2000.

2.1 Modelagem utilizada no tratamento dos dados experimentais

De uma forma geral as misturas de fluidos podem se apresentar em mais de uma fase e as mesmas podem estar em equilíbrio. O critério do estado de equilíbrio termodinâmico é estabelecido pela igualdade temperatura (T), pressão (P) e fugacidades (f) nas fases líquida (l) e vapor (v).

Como a fugacidade é proporcional à energia de Gibbs, o equilíbrio poderá ser caracterizado pela igualdade das fugacidades dos componentes da mistura nas

varias fases do sistema (FERNANDES; PIZZO; MORAES JR., 2006), onde na equação 2.1, $\hat{f}_i^v$ é a fugacidade da espécie i na mistura presente na fase vapor e $\hat{f}_i^l$ a fugacidade da espécie i em solução (fase líquida) e N é o número de espécies em solução.

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{2.1}$$

A equação 2.1 tem uma forma alternativa com a introdução do coeficiente de fugacidade das misturas ($\hat{\phi}_i$) definido na equação 2.2.

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \tag{2.2}$$

Logo a equação 2.1 se transforma na equação 2.3.

$$y_i P \hat{\phi}_i^v = x_i P \hat{\phi}_i^l \tag{2.3}$$

Por simplificação obtém equação 2.4.

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \tag{2.4}$$

Consequentemente o valor do coeficiente de fugacidade é definido pela equação de estado e regra de mistura escolhida. Os próximos tópicos detalham estes cálculos.

2.1.1 Equação de estado e regra de mistura

Sistemas em elevadas temperatura e altas pressões se distanciam da idealidade e requerem modelos para a descrição do comportamento das fases que devem levar em consideração as forças de interação entre as moléculas presentes

na mistura. As equações de estado volumétricas e seus parâmetros são utilizados na descrição deste comportamento. Como descrito na revisão bibliográfica, as equações de estado mais utilizadas para representar o comportamento de hidrocarbonetos na região de líquido e de vapor são de Redlich-Kwong, 1949; Soave-Redlich-Kwong, 1972 e Peng-Robinson, 1976.

A seguir a equação de estado de Peng-Robinson é apresentada na equação 2.5 e em seguida a regra de mistura quadrática utilizadas nos cálculos.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV + b^2} \tag{2.5}$$

As propriedades críticas dos componentes puros presentes nas equações 2.6 a 2.10 estão descriminadas na tabela 2.1. T_r é a temperatura reduzida, definida pela razão entre a temperatura do sistema e a temperatura crítica (T/T_c), k é uma constante característica de cada substância, calculado em função do fator acêntrico ω (PENG; ROBINSON, 1976) e R a constante universal dos gases.

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T_r, \omega) \tag{2.6}$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + \kappa\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)]^2 \tag{2.7}$$

$$\kappa = 0{,}37464 + 1{,}5422\omega - 0{,}26992\omega^2 \tag{2.8}$$

$$a_i(T_c) = 0{,}45724\frac{R^2T_{ci}^2}{P_{ci}} \tag{2.9}$$

$$b_i = 0{,}0778\frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \tag{2.10}$$

A regra de mistura quadrática relaciona os parâmetros da mistura com os parâmetros das espécies puras utilizada no cálculo do coeficiente de fugacidade e é descrita pelo conjunto de equações de 2.11 a 2.14. Em que, x_i são as frações molares, a_{ij} e b_{ij} são coeficientes cruzados, a_i (parâmetro de atração entre as moléculas) e b_i (parâmetro de repulsão entre as moléculas) determinados a partir das propriedades dos componentes puros das espécies i e j; sendo k_{ij} e l_{ij} os parâmetros de interação binária.

$$a = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} x_i \, x_j \, a_{ij} \tag{2.11}$$

$$b = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} x_i \, x_j \, b_{ij} \tag{2.12}$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left(1 - k_{ij}\right) \tag{2.13}$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \left(1 - l_{ij}\right) \tag{2.14}$$

Sendo assim, dando continuidade as equações 2.1 a 2.4 para a modelagem dos dados, utilizou-se a abordagem $\phi - \phi$, em que o comportamento das fases presentes é calculado pelo uso de equações de estado. Logo o coeficiente de fugacidade é calculado através da equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática com dois parâmetros, descrito na equação 2.15. O detalhamento de como se chegou a esta equação foi reportado por Mehl (2009) em seu trabalho, onde α representa genericamente as fases a serem calculadas.

$$ln\,\hat{\phi}_i^{\alpha} = ln\left(\frac{V}{V-b}\right) + \left(\frac{2\sum_j x_i\ b_{ij} - b}{V-b}\right) + ln\left(\frac{RT}{PV}\right)$$
$$+ \left[2\sum_j x_i a_{ij}(2b\sqrt{2})\right.$$
$$\left. - \left(2\sum_j x_j b_{ij} - b\right)(2a\sqrt{2})\right] \frac{1}{8b^2RT} ln\left(\frac{V+b(1-\sqrt{2})}{V+b(1+\sqrt{2})}\right)$$
$$+ \frac{a}{2bRT\sqrt{2}}\left(\frac{(1-\sqrt{2})(2\sum_j x_i\, b_{ij} - b)}{V+b(1-\sqrt{2})} - \frac{(1+\sqrt{2})(2\sum_j x_i\, b_{ij} - b)}{V+b(1+\sqrt{2})}\right) \quad (2.15)$$

Onde $ij = 1,2,\ldots,n$; e V é o volume molar.

Na sequência, após os cálculos dos coeficientes de fugacidade, calcula-se a constante de equilíbrio de fases (K_i) de cada componente presente na mistura através da equação 2.16, dando assim continuidade ao processo iterativo como demonstrado nos algoritmos das figuras 2.1 a 2.3.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v} \quad (2.16)$$

Para a estimação dos parâmetros de interação binária, a partir dos dados experimentais, a função objetivo (FO) utilizada pelo método de minimização *simplex* é apresentada na equação 2.17; onde $P_{b,i}^{cal}$ é pressão de bolha calculada, $P_{b,i}^{exp}$ a pressão experimental variando de i a n.

$$FO = \sum_{i=n}^{n}\left(P_{b,i}^{cal} - P_{b,i}^{exp}\right)^2 \quad (2.17)$$

2.1.2 Obtenção de valores de k_{ij} e l_{ij} utilizados nos cálculos

Os parâmetros de interação binária foram obtidos por estimação utilizando dados experimentais e por correlações da literatura. A explicação de como os parâmetros foram obtidos para os sistemas avaliados está descrito a seguir.

a) Sistemas CO_2 e hidrocarbonetos

Para esses sistemas, os valores de k_{ij} e l_{ij} foram obtidos por estimação de parâmetros, minimizando-se a soma dos quadrados dos desvios entre os valores calculados e experimentais para as pressões de transição de fases.

b) Misturas de hidrocarbonetos

Para os sistemas entre hidrocarbonetos, dada a maior proximidade em tamanho e natureza química, quando comparado com os sistemas envolvendo CO_2, é razoável atribuir valores nulos aos parâmetros k_{ij} e l_{ij}, especialmente este último. Entretanto, visando melhor descrever as propriedades dessas misturas, os parâmetros de interação k_{ij} foram preditos por correlações da literatura, somente para os sistemas binários envolvendo hidrocarbonetos. O parâmetro obtido através de correlações dispensa dados experimentais, sendo possível a sua predição somente pelas propriedades físicas dos componentes puros. As correlações selecionadas e seus respectivos autores são descritas a seguir.

Prausnitz e Chueh (1968 *apud* TANG; KITAGAWA, 2005) descrevem correlação apresentada na equação 2.18 para o parâmetro de interação binário k_{ij}, mas recomendam que a correlação deva ser usada apenas para misturas de parafinas, pois para outros sistemas podem levar a erros grandes. Entretanto a correlação foi utilizada para predizer o parâmetro de interação dos sistemas binários de mistura de hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos.

$$k_{ij} = 1 - \left[\frac{8\left(V_{ci}V_{cj}\right)^{1/2}}{\left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}\right)^3} \right] \tag{2.18}$$

Outra correlação selecionada foi a de Nishiumi, Arai e Takeuchi (1988), equação 2.19 descrita abaixo.

$$k_{ij} = 1 - \left[C + D\left(\frac{V_{ci}}{V_{cj}}\right) + E\left(\frac{V_{ci}}{V_{cj}}\right)^2 \right] \tag{2.19}$$

onde os valores de C e D são determinados pelas equações 2.20 e 2.21.

$$C = c_1 + c_2\left|\omega_i - \omega_j\right| \tag{2.20}$$

$$D = d_1 + d_2\left|\omega_i - \omega_i\right| \tag{2.21}$$

Os valores das constantes E, c_1, c_2, d_1 e d_2 listados abaixo foram retirados das tabelas 9 e 10 do artigo referenciado.

$E = 0$

$c_1 = 1{,}025 \qquad d_1 = -0{,}0385$

$c_2 = 0{,}317 \qquad d_2 = -0{,}0258$

Gao et al.(1992) propuseram a correlação para predição de k_{ij}, descrita na equação 2.22, para uma série de misturas de hidrocarbonetos até 10 átomos de carbono.

$$k_{ij} = 1 - \left[\frac{2\left(T_{ci}T_{cj}\right)^{1/2}}{T_{ci} + T_{cj}}\right]^{Z_{cij}} \tag{2.22}$$

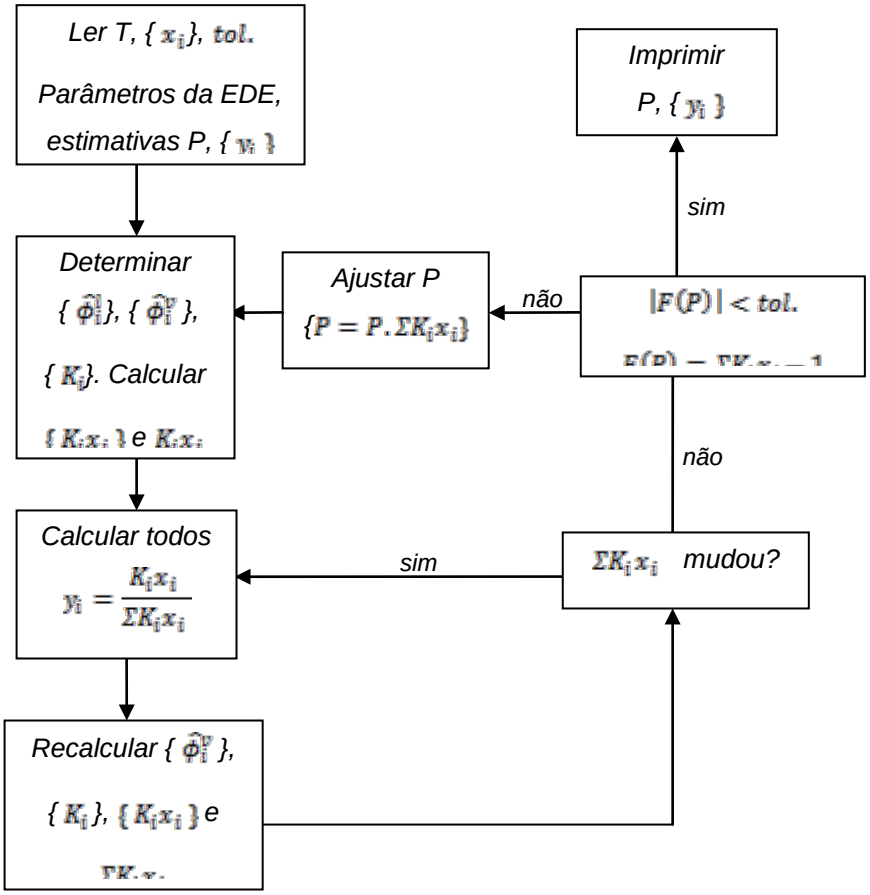
onde a equação 2.23, Z_{ci} e Z_{cj} são os fatores de compressibilidade críticos dos componentes i e j.

$$Z_{cij} = \frac{\left(Z_{ci} + Z_{cj}\right)}{2} \tag{2.23}$$

2.1.3 Algoritmos dos cálculos de equilíbrio de fases

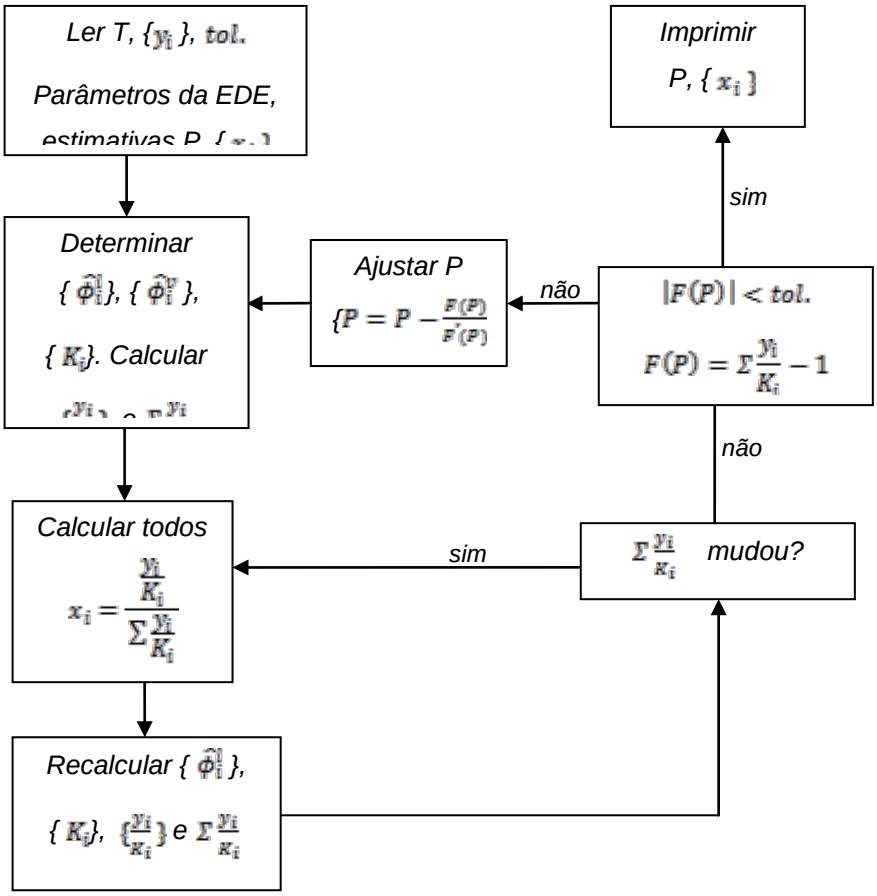
Para os cálculos de equilíbrio dos sistemas binários e ternários foram utilizadas as rotinas de cálculo programadas no programa Matlab®, versão 7.9.0.0529 (R2009b) onde algoritmo do método de otimização *simplex* não foi programado, pois já existe no pacote interno do programa. As rotinas são descritas nos diagramas de blocos presentes nas figuras 1 a .3.

Figura 1 – Diagrama de blocos para o cálculo de pressão de bolha



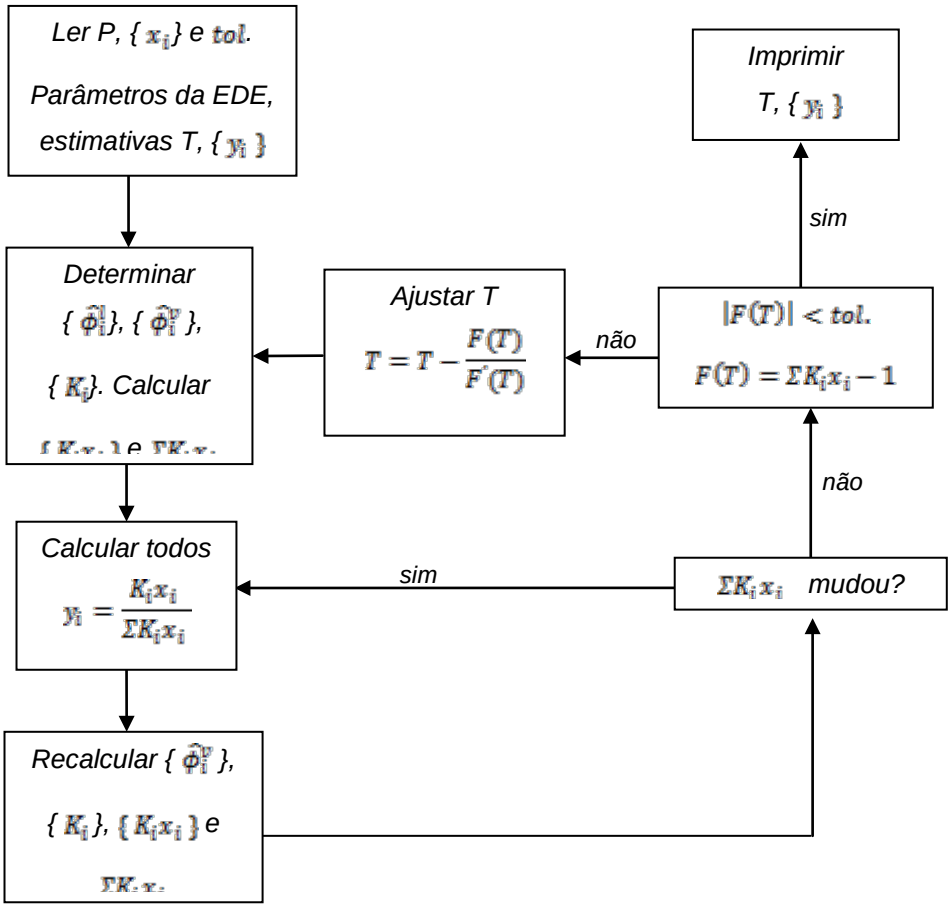
Fonte: O autor, 2015.

Figura 2 – Diagrama de blocos para o cálculo de pressão de orvalho



Fonte: O autor, 2015.

Figura 3 – Diagrama de blocos para o cálculo de temperatura de bolha



Fonte: O autor, 2015.

3 **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

O presente capítulo destina-se a descrição da metodologia experimental adotada para a aquisição dos dados de equilíbrio de fases. Além disso, o mesmo apresenta os materiais utilizados, equipamentos e os procedimentos para o levantamento de dados.

3.1 **Materiais**

Os hidrocarbonetos utilizados neste trabalho foram adquiridos da empresa Vetec Química Fina Ltda® que são: n-hexano teor 99%; 1, 2, 3, 4 tetrahidronaftaleno (tetralina) teor 98%; e n-hexadecano teor 99%. O dióxido de carbono (CO_2) AP 99,99% de pureza foi fornecido pela empresa Linde Gás® com as concentrações máximas de 80 ppm de nitrogênio, 5ppm de água e 10 ppm de oxigênio.

Os equipamentos utilizados neste trabalho pertencem aos laboratórios de pesquisa do Grupo de Integração de Processos Químico (GIPQ) sob a coordenação do Professor Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. Estes laboratórios encontram-se no núcleo de laboratórios de engenharia química (LADEQs 1 e 2) da Escola de Química na UFRJ.

3.2 **Métodos**

Os métodos experimentais utilizados no presente estudo foram descritos na revisão bibliográfica que são:

- Método estático sintético visual, utilizado no aparato de alta pressão (célula de equilíbrio PVT);

- O método de circulação de fases, descrito pelo manual de operação do equipamento ebuliômetro de Fischer VLE-602, utilizado para o levantamento de dados a baixa pressão.

Na sequencia é apresentada a descrição do aparato e equipamentos utilizados neste trabalho e seus respectivos procedimentos experimentais para a aquisição dos dados de equilíbrio de fases.

3.2.1 Método estático sintético visual

Como citado anteriormente o método estático sintético apresenta como característica principal o fato do sistema ser fechado. Este método é não invasivo e a transição de fases é determinada de forma visual. Há muitas variáveis a serem consideradas, como o tipo de material utilizado que possa garantir a visualização no momento da transição (vidro pirex ou safira) e o tipo de mistura analisada (coloração, opalescência e ou turvação). A acurácia do resultado depende também da interpretação do analista.

3.2.1.1 Apresentação do aparato experimental

O aparato utilizado foi desenvolvido por Rocha et al. (2013) seguindo o modelo adaptado por Mehl (2009). O aparato foi validado utilizando os sistemas de interesse do presente estudo. O resultado da validação do aparato e avaliação do procedimento experimental são descritos no capitulo 4.

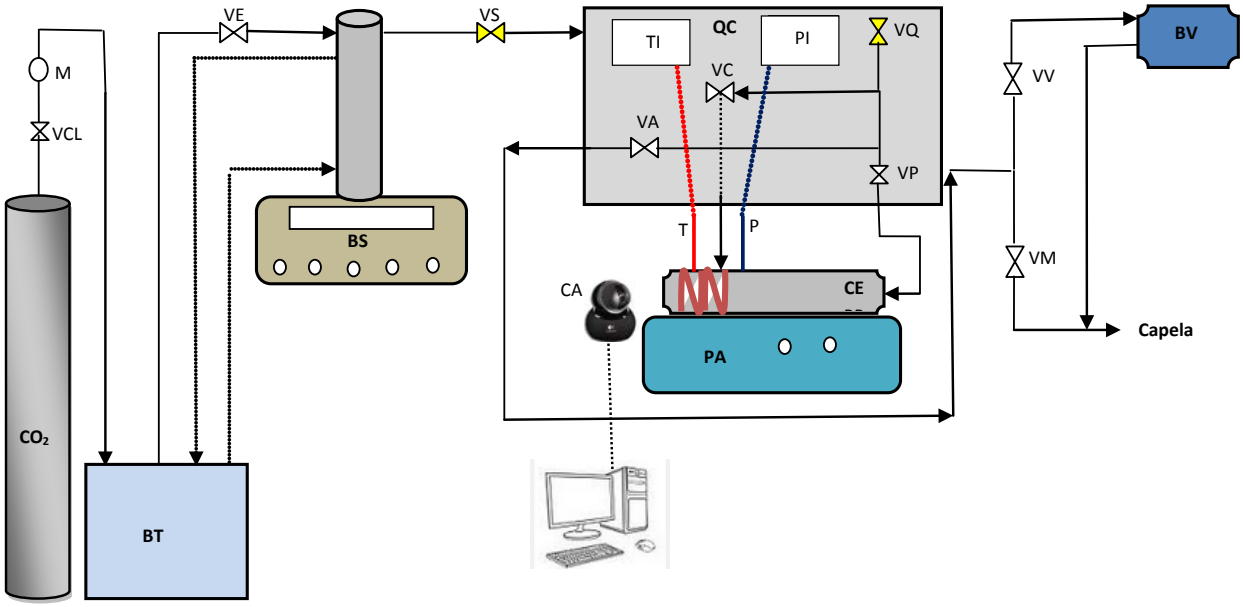
A figura 4 apresenta o fluxograma do aparato instrumental utilizada para a aquisição de dados à alta pressão.

A aparelhagem instrumental é composta de:

- Cilindro de CO_2 (**CO_2**): armazenamento do gás que é admitido para o experimento por linha de 1/8’’ regulado pela válvula cilindro **VCL** tendo a pressão indicada pelo manômetro **M**.

- Banho termostato (**BT**) marca Nova Ética e modelo 521-3D: no banho utiliza-se uma mistura água/etanol mantida a 15°C para resfriar o CO_2 da linha de 1/8'', imersa no banho termostático, antes de ser admitido no cilindro da bomba seringa. A mesma mistura do banho circula na camisa da bomba seringa com o objetivo de manter a temperatura do gás constante até o momento da injeção. O banho foi calibrado no laboratório da CTJ credenciado junto à CGCRE/Inmetro. A válvula **VE** é de entrada de CO_2 na bomba seringa **BS**.

Figura 4 – Fluxograma da aparelhagem experimental à alta pressão

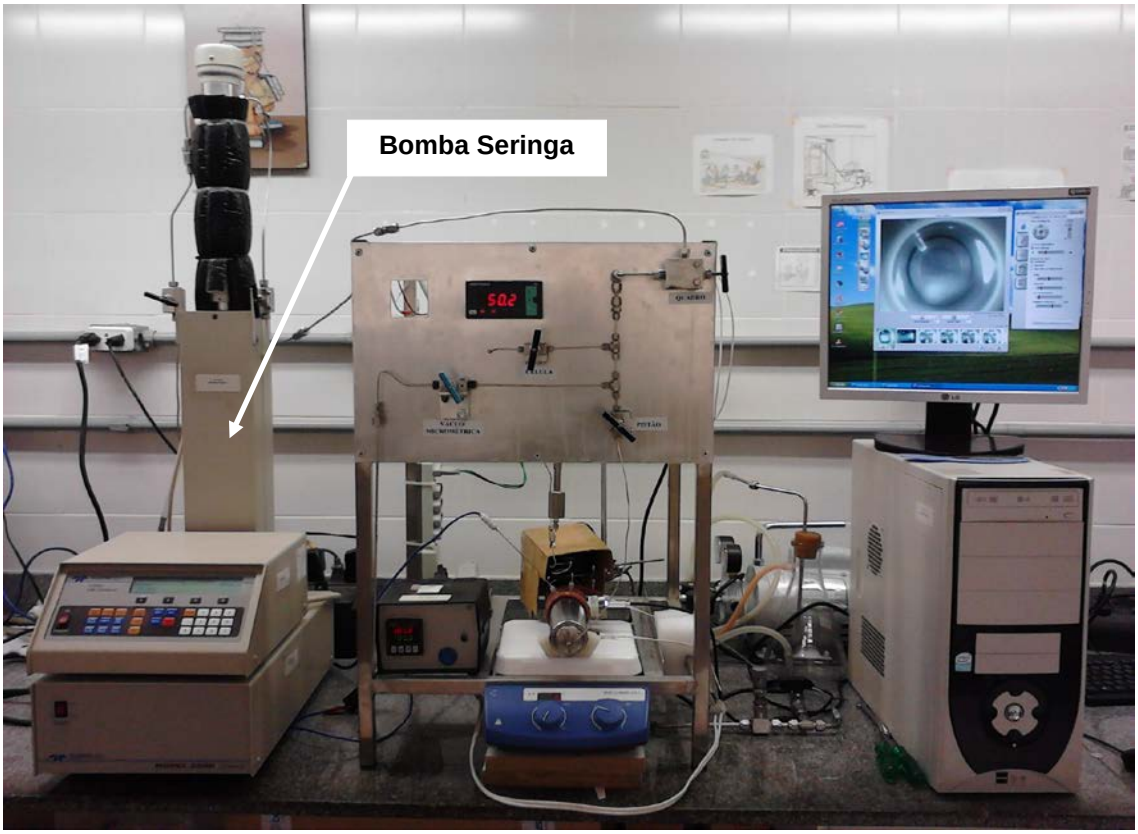


Fonte: O autor, 2015 (adaptado de Mehl, 2009).

- Bomba seringa (**BS**) *Teledyne ISCO* modelo 260D: a bomba possui um cilindro com volume de 260 mL, pressão de operação máxima de 500 bar (resolução de ± 0,1 bar) e taxa máxima de 107 mL/min. O volume de CO_2 é quantificado pela bomba para a admissão na célula de equilíbrio (**CE**) na condição de 15°C e pressão de 100 bar. A programação da bomba permite selecionar a pressão na admissão do gás e informa o volume inicial e o volume final após o CO_2 ser inserido na célula.

A figura 5 mostra de forma geral a apresentação do aparato com os equipamentos principais.

Figura 5 – Principais equipamentos do aparato experimental



Fonte: O autor, 2015.

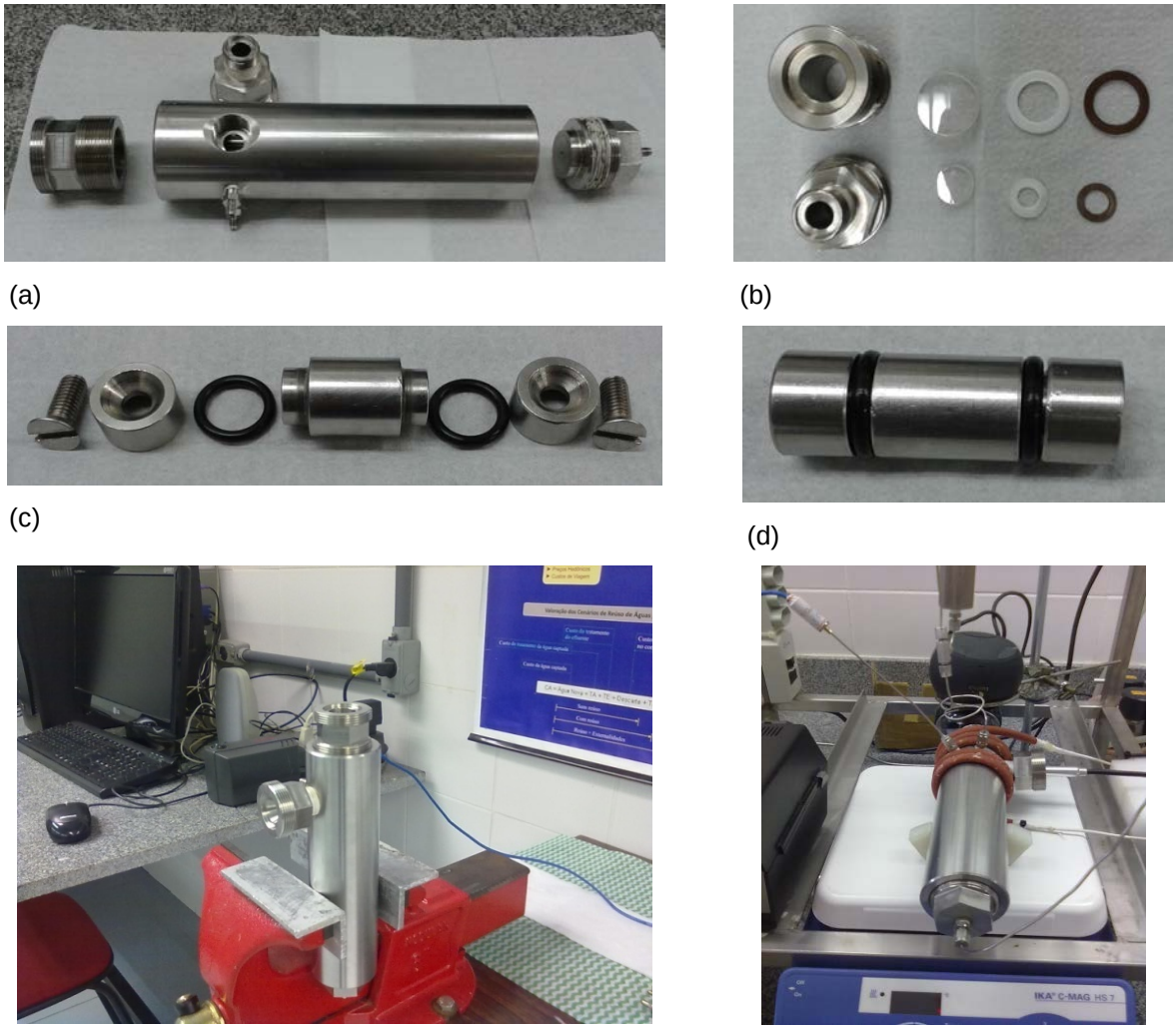
- Célula de equilíbrio de volume variável (**CE**) e seus acessórios são apresentados na figura 6. A célula é construída em aço inox 316 com diâmetro interno de 17,9 mm e comprimento 187 mm. O volume máximo de 18 mL, com água, em condições normais de 25°C e 1 atm (montada descontando o volume do pistão). O Pistão é inserido no interior da célula, após montado, e é responsável pelo movimento na pressurização e despressurização. O pistão é constituído de aço inox 316 com diâmetro de 17,5 mm e comprimento de 40,5 mm. O pistão é montado colocando-se em ambos os lados anéis (*o-rings*) de *viton,* elastômeros, que tem a função de vedar o compartimento traseiro do dianteiro e permitir a movimentação do pistão no interior da célula. A célula possui orifícios de entrada do sensor de temperatura, entrada para o sensor de pressão e alimentação de CO_2 na mistura. Na parte traseira da célula há o orifício de admissão de CO_2, não participa da mistura, que tem a função de fluido de pressurização responsável

pela movimentação do pistão. A parte frontal da célula possui um limite de pressurização que é a janela lateral que tem a função de servir como entrada de fonte de iluminação para a verificação do ponto de bolha.

- Webcam (**CA**) – (câmera Modelo *Logitech Quickcam Orbit AF*): A função da câmera é tornar a visualização do interior da célula segura e maior precisão na determinação do ponto de bolha. Assim evita-se o contato visual direto do olho humano na janela frontal onde a mistura encontra-se a alta pressão. A câmara é ligada ao computador onde foi instado o programa que permite a visualização do experimento e a realização dos ajustes de foco e imagem do experimento. As gravações e fotografias são realizada em tempo real para posterior análise.
- Válvula cilindro (**VCL**): válvula do cilindro de CO_2.
- Válvula entrada (**VE)**: válvula de entrada de CO_2 no cilindro da bomba seringa (BS).
- Válvula saída (**VS**): válvula de saída de CO_2 do cilindro da bomba seringa (BS) para o quadro de controle (**QC**).
- Válvula quadro (**VQ**): alimenta as linhas do quadro de controle (**QC**).
- Válvula célula (**VC**): é uma válvula agulha que permite a alimentação de CO_2 para a parte frontal da célula onde contem a mistura de hidrocarboneto(s).
- Válvula de alívio (**VA**): é uma válvula agulha que tem duas funções: (i) realizar vácuo na célula de equilíbrio na parte frontal quando as válvulas pistão (**VP**) e micrométrica (**VM**) estiverem fechadas; (ii) permitir o descarte de CO_2 da parte traseira da célula, que não foi todo recuperado para o cilindro da bomba seringa, junto com da mistura gasosa da parte frontal da célula ao final do experimento.
- Válvula pistão (**VP**): a abertura desta válvula permite a alimentação de CO_2 na parte traseira da célula para pressurização do sistema quando as válvulas **VC** e **VA** estiverem fechadas.

As válvulas utilizadas no aparato experimental são válvulas agulha da marca HIP (*High pressure equipment Company*) e a especificação de 1/8” NPT/15.000 psi.

Figura 6 – Célula de equilíbrio e acessórios de montagem



Legenda: (a) célula de equilíbrio desmontada com os adaptadores com rosca da janela frontal, lateral e traseiro; (b) adaptadores (com rosca) das janelas frontal e lateral, safira da janela frontal (maior diâmetro); safira da janela lateral, dois anéis de teflon e dois anéis de cobre com a função de proteger as safiras do contato com os adaptadores de aço inox; (c) pistão desmontado com os dois anéis de *viton* e parafusos; (d) pistão montado; (e) célula de equilíbrio montada e carregada com hidrocarboneto(s); (f) célula de equilíbrio carregada e conectada ao quadro.

Fonte: O autor, 2015.

- Válvula micrométrica (**VM**): garante o controle da vazão da mistura gasosa descartada para a atmosfera no final experimento reduzindo a pressão gradativamente do sistema com segurança.
- Válvula de vácuo (**VV**): realiza vácuo na parte frontal da célula.

- Sensor de pressão (P): a pressão é medida pelo transdutor de pressão (GEFRAN modelo MNO-6-MB35D) com incerteza de ±0.005 MPa. O transdutor foi calibrado em laboratório credenciado CTJ Tecnologia e confiabilidade, acreditado pela CGCRE/ Inmetro.
- Sensor de Temperatura (T) – compreende os seguintes itens de aquecimento, controle e indicação do sistema de temperatura descrito a seguir:
    - Fita de aquecimento – (resistência elétrica em espiral em fio níquel cromo e com proteção de “espaguete” de fibra de vidro) diâmetro externo 5 mm, comprimento 1000 mm, terminais em rabicho de fio de silicone com 300 mm, potência 100W, tensão 110V.
    - Termopar tipo “J” (ECIL modelo MS11) - termopar de isolação mineral com pote. Haste em inox 316, diâmetro de 1,5mm e comprimento "U" de 100 mm. Pote liso em inox, com rabicho flexível de comprimento "R" de 1500 mm para medir a temperatura no interior da célula.
    - Indicador e controlador de temperatura (Coel Modelo K 49) de resolução ± 0,1°C e relé de estado Sólido – o controle do aquecimento fornecido a mistura na célula é através da fita de aquecimento que é ligada ao indicador e controlador de temperatura.

3.2.1.2 Procedimento experimental

O procedimento descrito foi realizado para todas as medidas de pressões de bolha e orvalho realizadas neste estudo. As isotermas selecionadas foram de 40°, 60°, 80° e 100°C. Também foi testada para a validação do experimento a isoterma de 120°C. O procedimento experimental consiste em:

a) A montagem da célula é feita separadamente após a admissão de hidrocarboneto pelo método gravimétrico. A composição da mistura para o experimento é realizada através de pesagem do(s)

hidrocarboneto(s) em balança analítica (Toledo AR2140, com incerteza de ± 0,0001 g) por diferença. Para a pesagem utiliza-se bécher e funil para carregar a célula pela entrada frontal como na figura 6 letra (e). O volume total selecionado da mistura CO_2/hidrocarboneto(s) é de 12 mL. Em planilha de cálculo as massas de hidrocarboneto(s) são convertidas em volume e somadas ao volume de CO_2 adicionado para totalizar o volume desejado.

b) Na sequência, a célula de equilíbrio é montada e conectada às linhas do quadro de controle **QC**, onde é adaptado o termopar **T** na qual a temperatura é indicada no visor **TI** e ao transdutor de pressão **P** onde a pressão é indicada no visor **PI** e a célula é envolta em uma fita de aquecimento **NN**.

c) A próxima etapa é realizar vácuo na célula para garantir a ausência de ar na composição final. O vácuo é realizado ligando a bomba de vácuo **BV** e na sequência abrindo a válvula vácuo **VV**, a válvula alívio **VA**, e a válvula pistão **VP**, depois a válvula **VP** é fechada. A válvula célula **VC** é aberta e realiza-se o vácuo por 30 segundos. Depois as células são fechadas na ordem inversa **VC**, **VA** e **VV** respectivamente. A válvula que alimenta o quadro, quadro **VQ** é aberta enquanto as válvulas **VC**, **VA** e **VP** permanecem fechadas.

d) Após a estabilização da bomba seringa (variação do volume, no display da bomba, na última casa decimal em ± 0,1 mL), segue a injeção de CO_2, cuja composição calculada anteriormente, para o interior da célula pela abertura da válvula célula **VC**. As condições selecionadas para quantificar a quantidade de CO_2 na mistura no momento da injeção foram 15°C e 100 bar. Essas condições garantem a massa específica do CO_2 (ρ=0,8901g/mL) constante durante a injeção (NIST- National Institute of Standards and Technology).

e) Após a injeção de CO_2 a válvula **VC** é fechada e permanece fechada até o fim do experimento. Então a válvula pistão **VP** é aberta para realizar a pressurização do sistema até obter uma única fase líquida. E durante a pressurização a placa de agitação **PA** é

ligada para homogeneização da mistura através de agitador magnético inserido na célula no ato da montagem.

f) A fita de aquecimento é ligada para aquecer até temperatura desejada para realizar o experimento. Após a estabilização da temperatura (até que varie em ± 0,1°C), segue-se com a etapa expansão isotérmica. A célula é despressurizada pela programação da bomba seringa a uma taxa de 5 bar/min. O CO_2 da parte traseira da célula retorna para o cilindro da bomba seringa. Assim é possível a determinação visual do aparecimento da primeira bolha de vapor (ponto de bolha da mistura) pelo sistema *webcam*/PC. Para a determinação da pressão de orvalho o procedimento descrito é oposto. Uma vez que a mistura apresenta duas fases, aguarda nova a estabilização da temperatura, até que a mesma não varie mais que 0,1°C. Após esta etapa observa-se que a mistura está toda na fase gasosa (gás denso); a próxima etapa é iniciar a pressurização do sistema a uma taxa de 5 bar/min. Observa-se a formação de um menisco no interior da célula apresentando a formação de duas fases. Este menisco, lentamente, vai aumentando o seu nível, de forma radial no interior célula até que o mesmo desaparece, tornando-se uma única fase, ou seja, desaparecimento da fase vapor (ponto de orvalho).

g) É realizada a despressurização seguida de nova pressurização, mantendo-se o sistema fechado sem realizar amostragem, com a composição e temperatura fixas até que se obtenha repetibilidade de pressão de bolha e/ou de orvalho. Este procedimento é realizado três vezes.

h) No final do experimento, o CO_2 da parte traseira da célula que é utilizado apenas para pressurização do sistema é recolhido para o cilindro da bomba seringa. A mistura em fase gasosa da parte frontal da célula, onde tem a mistura CO_2/hidrocarboneto(s) é descartada abrindo a válvula alívio **VA** e a válvula micrométrica **VM.** E o CO_2 da parte traseira que não foi totalmente recolhido para o cilindro da bomba é descartado junto com essa mistura.

3.2.2 Método de circulação de fases

A determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) a baixa pressão foi realizado no ebuliômetro de Fischer modelo Labodest VLE 602. O método de operação é baseado no princípio de circulação das fases líquido e vapor. O método de circulação requer grande volume de operação (amostras de substância pura ou mistura) em comparação com o método estático, e as composições de ambas as fases são analisadas. A vantagem do método de recirculação é atingir o estado de equilíbrio de fases mais rapidamente com a medição simultaneamente da temperatura de ebulição (substância pura) ou da temperatura de equilíbrio (mistura) pela determinação da temperatura da fase vapor (I-FISCHER ENGINEERING GMBH, 2010).

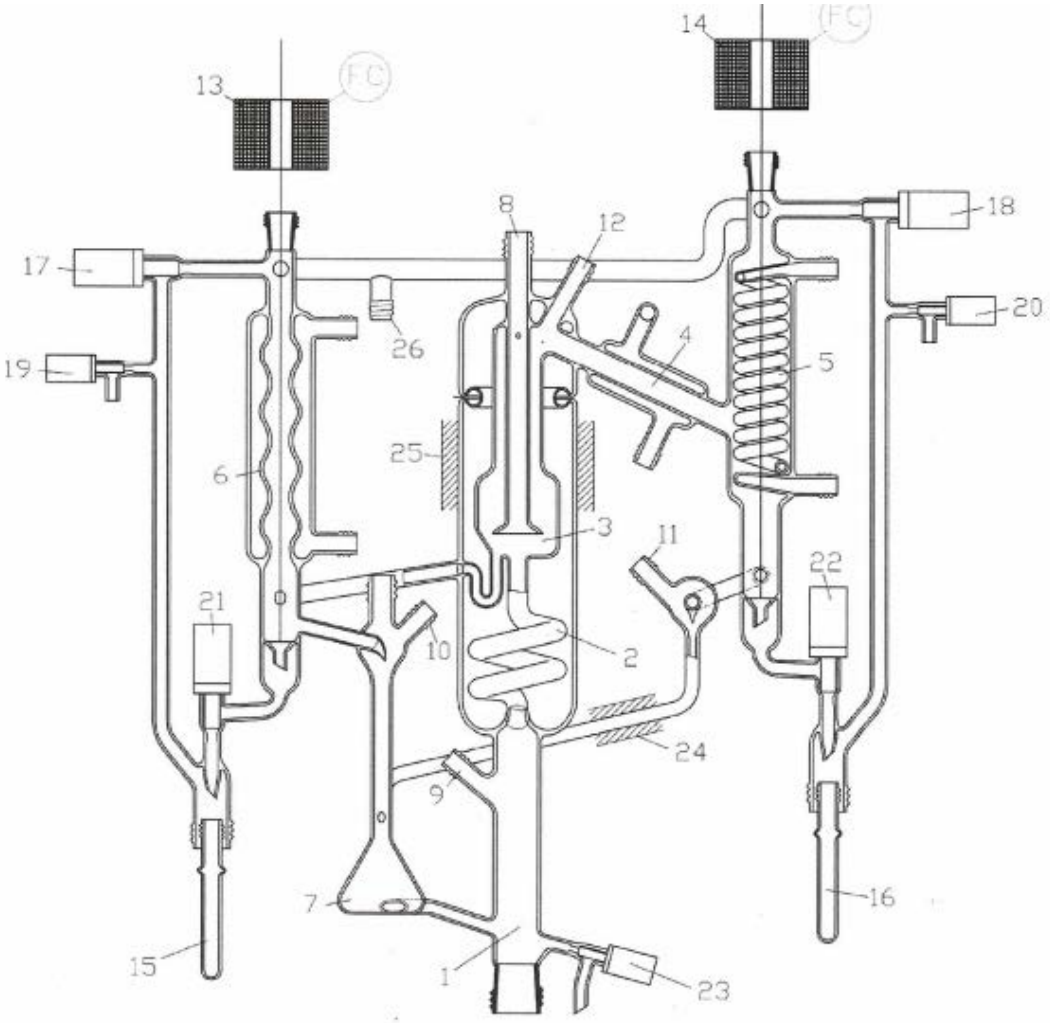
3.2.2.1 Ebuliômetro de Fischer VLE-602

Antes de operar o aparelho verificam-se as condições da bomba de vácuo, as válvulas de nitrogênio e as reguladoras de pressão. Todas as peças de vidro, vedações, tubos e septos devem ser verificados periodicamente para evitar vazamentos durante o experimento.

A refrigeração adequada é indispensável para que o equilíbrio seja atingido, por isso a diferença mínima de temperatura entre a da água de refrigeração e a do vapor condensado deve ser de 60 Kelvin.

A figura 7 representa o aparato do equipamento Fischer modelo Labodest VLE 602.

Figura 7 – Aparato de equilíbrio líquido-vapor do ebuliômetro Fischer Labodest® VLE 602



Legenda: 1- Aquecedor-evaporador; 2- bomba cottrel; 3-câmara de separação; 4- Condensador; 5- Refrigerador de segurança da fase vapor; 6- Refrigerador de segurança da fase líquida; 7- Câmara de mistura com agitador magnético; 8- Pt- 100: Temperatura do vapor (termopar indicador da T vapor); 9- Pt- 100: Temperatura do líquido no evaporador (não é para a medição de equilíbrio líquido vapor); 10- Septo: amostragem de líquido;11- Septo: amostragem de vapor condensado; 12- Septo: amostragem de vapor; 13- solenoide: para amostragem de líquido; 14- solenoide: para amostragem de vapor condensado; 15- Receptor: amostra de líquido; 16- Receptor: amostra de vapor condensado; 17- Válvula: equilíbrio de pressão para o tubo de amostra n° 15; 18- Válvula: equilíbrio de pressão para o tubo de amostra n° 16; 19- Válvula de ventilação da fase líquida; 20- Válvula de ventilação da fase vapor; 21- Válvula: amostragem de líquido; 22- Válvula: amostragem de vapor; 23- Válvula de descarga; 24- Pt- 100: Controle de temperatura do tubo de aquecido (vapor condensado); 25- Pt- 100: Controle de temperatura da jaqueta de isolamento aquecido; 26- Conexão para amortecedor do vaso.

Fonte: Manual de operação do ebuliômetro (I-FISCHER ENGINEERING GMBH, 2010).

3.2.2.1.1 Procedimento operacional do ebuliômetro de Fischer VLE-602

Para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor no ebuliômetro Fischer VLE-602 a isóbara selecionada para a realização do experimento foi de 100 mbar para a mistura tetralina + n-hexadecano.

A mistura binária preparada para o experimento foi pesada em balança analítica (Toledo AR2140, com incerteza de ± 0,0001 g). O volume total da mistura de hidrocarbonetos utilizado foi de 120 mL. As massas de hidrocarboneto foram convertidas em volume totalizando assim o volume desejado.

O procedimento de operação do ebuliômetro é descrito a seguir:

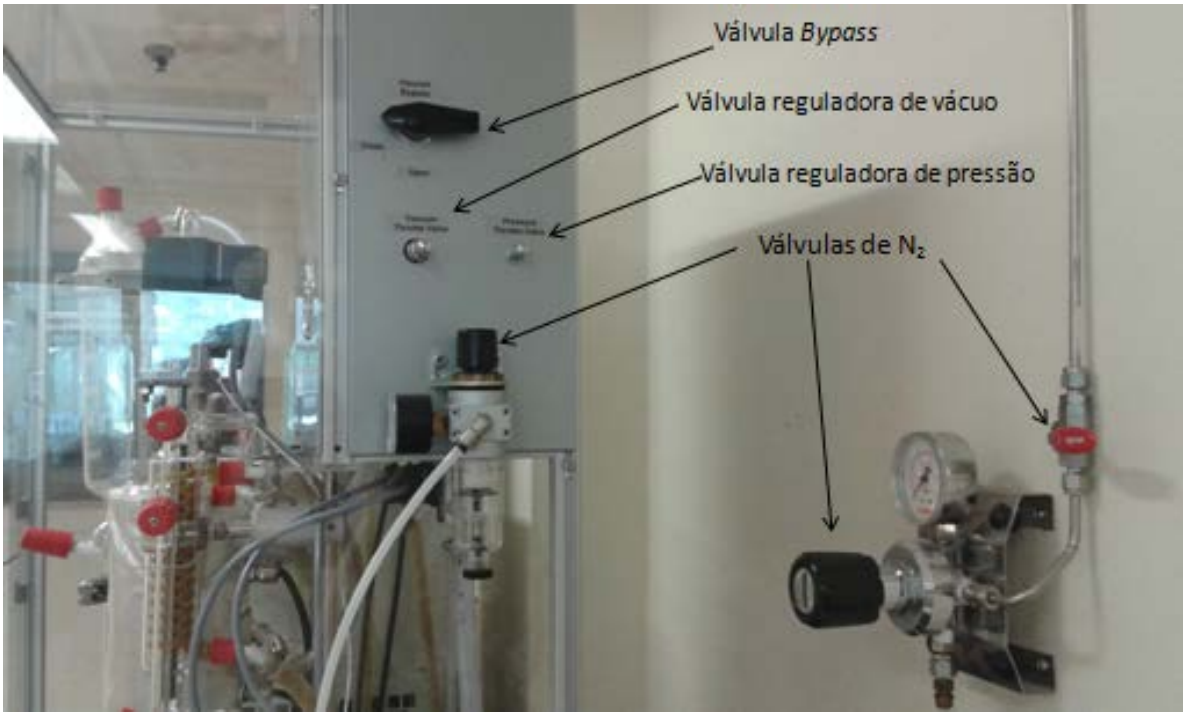
- Uma parte da mistura de hidrocarbonetos, do tanque de armazenamento da mistura, é vertida para a câmara de mistura (“7” da figura 7) onde é conectada ao aquecedor-evaporador (“1” da figura 7). O nível do líquido no aquecedor-evaporador deve estar localizado aproximadamente de 2 a 3 cm acima da resistência elétrica presente em seu interior.
- As válvulas 19 e 20 da figura 3.4 são fechadas, isolando o sistema, permanecendo abertas apenas as válvulas 17, 18, 21 e 22. A pressão de trabalho é selecionada no controlador e indicador de pressão e temperatura (“1” da figura 8). Em seguida a bomba de vácuo é ligada. As válvulas reguladoras de pressão e de vácuo, assinaladas na figura 9, tem que ser ajustadas até que a pressão de trabalho seja atingida. As válvulas de N_2 devem ser abertas lentamente quando o valor da pressão cair abaixo do *set-point*. Quando a pressão de trabalho é atingida a resistência é ligada.
- No tubo de contato que é chamado de bomba *Cotrel* (“2” da figura 7) ocorre uma troca de fase muito intensa. Na câmara de separação (“3”, figura 3.4) a fase vapor percola no tubo da câmara de combustão (3) até o pré-condensador (4) e a fase líquida retorna para a câmara de mistura (7). O projeto da câmara de separação impede arraste de líquido na fase vapor, que é condensado nos condensadores 4 e 5 conectados ao banho termostático. A figura 10 apresenta a unidade montada e em operação.

Figura 8 – Controlador e indicador de pressão e temperatura (Fischer VLE 602)

Legenda: 1- Três funções: controlador e indicador de pressão; indicador de temperatura e controlador de taxa de aquecimento. 2- Controlador da temperatura da jaqueta de isolamento (manta) e do tubo que retorna o vapor condensado para câmara de mistura.

Fonte: O autor, 2015.

Figura 9 – Válvulas de controle



Fonte: O autor, 2015.

- O estado de equilíbrio é alcançado pela constante reciclagem da fase líquida e do vapor condensado que são recirculados na câmara de mistura. Um bom ajuste é alcançado quando o fluxo da fase de vapor estiver de 1 a 2 gotas por segundo.
- A amostragem das fases líquida e vapor reciclado é realizada em condições estacionárias (quando a temperatura da fase vapor variar ± 0,1°C entre 15 a 30 minutos).

Figura 10 – Unidade montada do ebuliômetro de Fischer VLE-602

Fonte: O autor, 2015.

3.2.2.2 Metodologia Analítica

A composição das fases em equilíbrio foi determinada por refratometria. O equipamento utilizado foi o refratômetro Rudolph, figura 11, fabricado pela *Rudolph Research Analytical* modelo A21401 J-357 que pertence ao laboratório de pesquisa e extensão do departamento de físico-química do Instituto de Química da UERJ.

O refratômetro foi calibrado com óleo padrão *Cargille Laser Liquid code* 1057, adquirido com equipamento, com as seguintes especificações: índice de refração (n_D) 1,56992 a 20°C e incerteza de ± 0,00001 e comprimento de onda 5893Å.

Depois foram realizadas medições com água mili-Q e bidestilada na mesma temperatura.

Figura 11 – Refratômetro Rudolph modelo A21401 J-357

Fonte: O autor, 2015.

Para a determinação da composição das fases líquida e vapor, foi realizada uma curva de calibração (composição molar de tetralina *versus* índice de refração) para do sistema binário tetralina + n-hexadecano. Um polinômio do quarto grau foi gerado através dos pontos experimentais dos índices de refração determinados para cada uma das soluções preparadas da mistura de composição conhecida. O índice de refração foi determinado a 20°C para os componentes puros e as soluções. Para o sistema tetralina + n-hexadecano realizou-se o preparo de 10 soluções de fração molar conhecida variando de 0,1 até 0,9 e medindo também os hidrocarbonetos puros. As soluções foram preparadas pesando-se os hidrocarbonetos em balança analítica e convertendo suas massas para um volume extensivo total de 5 mL. As soluções foram condicionando em frascos com batoque e tampa.

4 **RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

Neste capítulo apresentam-se as avaliações dos procedimentos experimentais utilizados para o levantamento de dados de equilíbrio em um aparato composto por célula de equilíbrio PVT e no equipamento ebuliômetro de Fischer VLE-602. Também são apresentados os resultados experimentais dos sistemas binários e ternários avaliados no presente estudo.

4.1 **Avaliação dos procedimentos experimentais**

Para a avaliação do aparato e procedimento experimentais em célula de equilíbrio e ebuliômetro Fischer VLE-60 foi realizada a comparação entre os resultados obtidos nesse trabalho com dados da literatura.

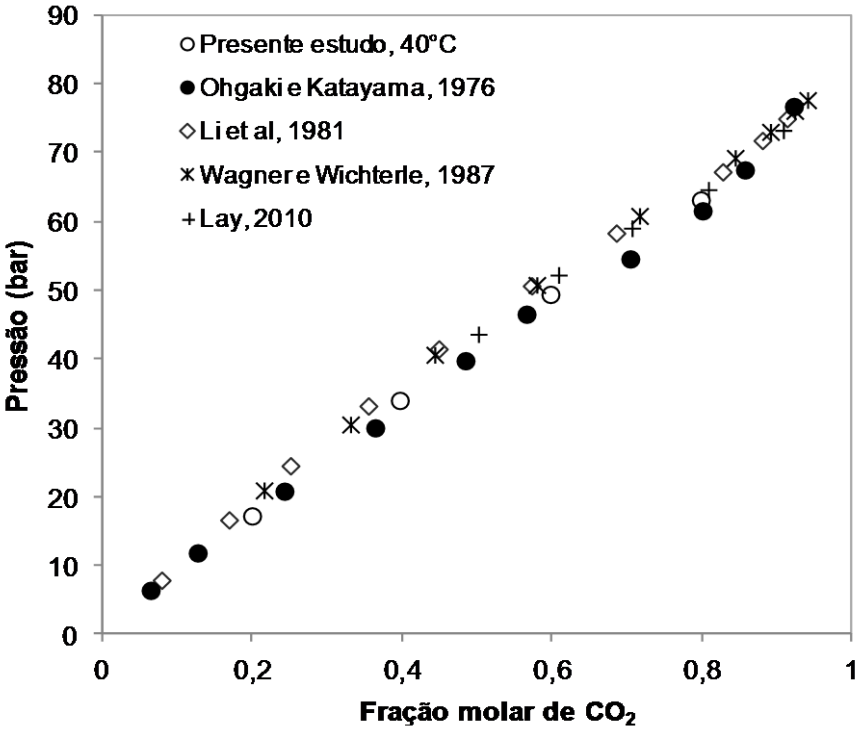
4.1.1 Célula de equilíbrio

A avaliação do procedimento experimental foi estabelecida pela reprodução de dados da literatura dos sistemas binários selecionados neste trabalho.

Para avaliar a flutuação típica dos dados experimentais de interesse, e permitir a comparação entre resultados de diferentes autores, um polinômio relacionando pressões com composições obtidas por um autor foi ajustado aos seus dados experimentais.O grau do polinômio foi determinado pelo número de dados experimentais $(Grau\ do\ polinômio = n^{o}\ dados\ experimentais - 2)$ sendo o grau seis o maior considerado.

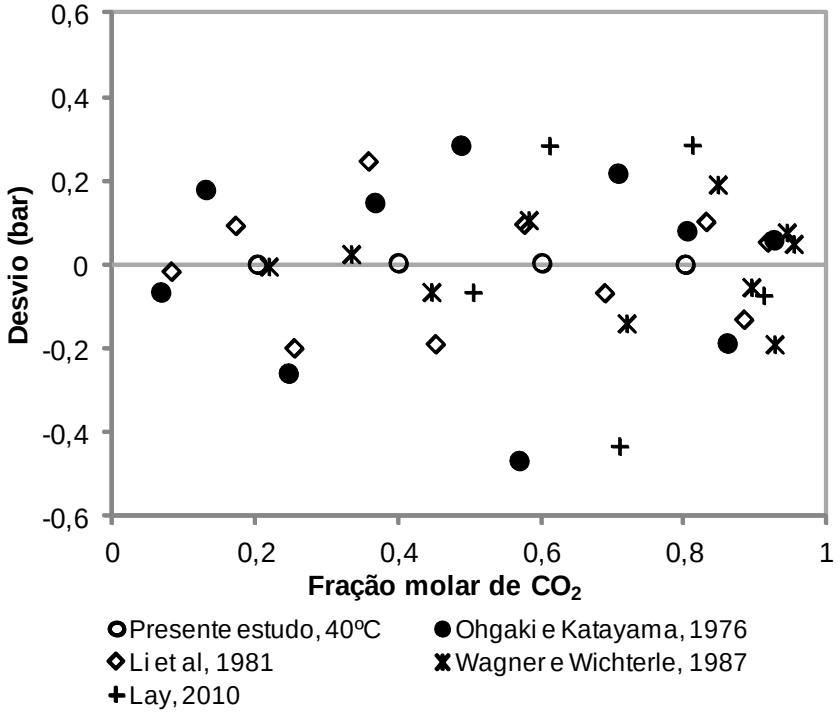
Para o sistema CO_2 + n-hexano, o gráfico 1 apresenta os dados experimentais obtidos tanto para o presente estudo quanto para os autores Ohgaki e Katayama (1976), Li, Dillard e Robinson (1981), Wagner e Wichterle (1987) e Lay (2010) a 40ºC. Os seus respectivos desvios podem ser verificados no gráfico 2.

Gráfico 1 – Dados experimentais do sistema CO_2 + n-hexano a 40ºC



Fonte: O autor, 2015.

Gráfico 2 – Desvios em pressão para sistema CO_2 + n-hexano a 40ºC

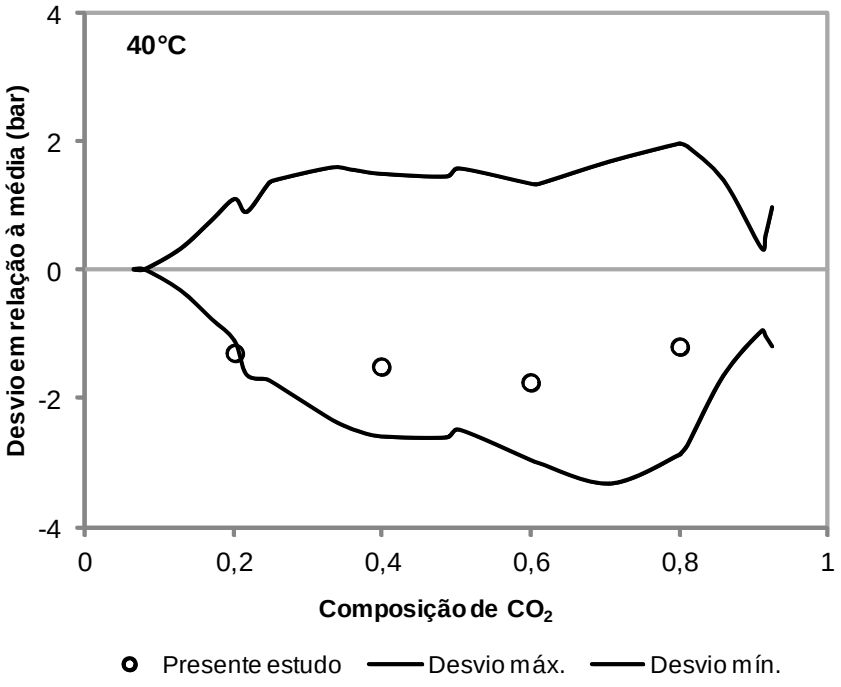


Fonte: O autor, 2015.

Os maiores desvios foram observados para os dados de Ohgaki e Katayama (1976) em que o polinômio ajustado aos dados experimentais foi de grau seis e de Lay (2010) com polinômio ajustado com grau três.

Analisando-se o gráfico 2 e considerando-se que o modelo polinomial descreve bem o comportamento experimental, é possível perceber que os desvios se encontram na faixa de ± 0,3 bar. Em seguida foi realizada a análise dos desvios entre os dados experimentais da literatura e os dados obtidos nesse trabalho. O procedimento realizado foi calcular os valores médios de pressão para cada composição com os polinômios ajustados dos dados experimentais da literatura, e após isso determinar os desvios máximos e mínimos desses dados em relação aos valores médios de todos os dados. Os resultados são apresentados no gráfico 3.

Gráfico 3 – Desvios em relação à média para o sistema CO_2 + n-hexano a 40ºC



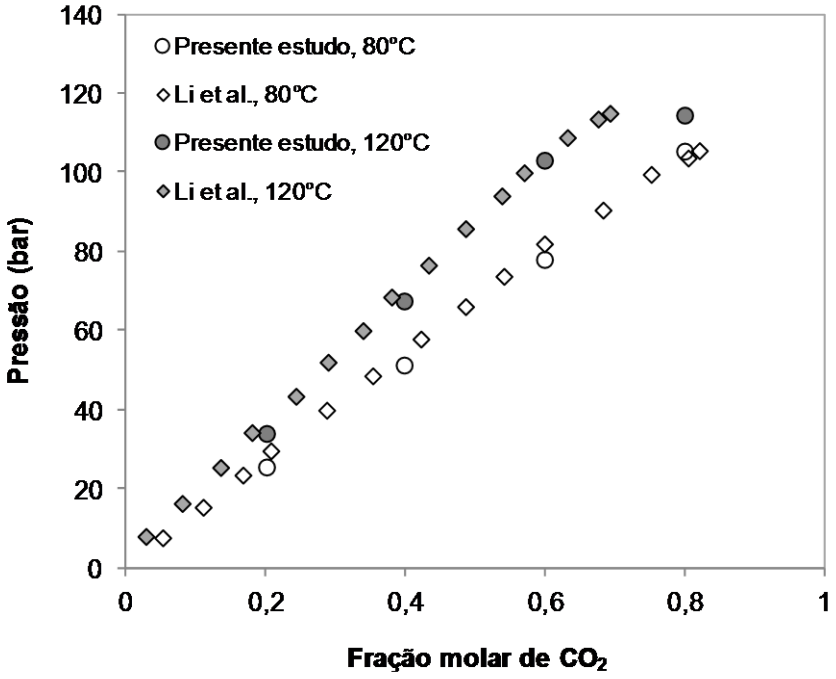
Fonte: O autor, 2015.

A análise do gráfico 3 permite inferir que diferenças de até 5 bar são encontradas, na literatura, para a pressão de bolha desse sistema, e também que os dados obtidos no presente trabalho encontram-se com desvios em relação à média

dos dados da literatura dentro desse limite. Assim, as diferenças entre dados da literatura se mostra muito superior à flutuação do dado de um autor inferida da análise do gráfico 2, e tais diferenças entre dados de diferentes autores devem ser devidas a diferenças no procedimento experimental, método de identificação do equilíbrio e a procedência das substâncias utilizadas, etc.

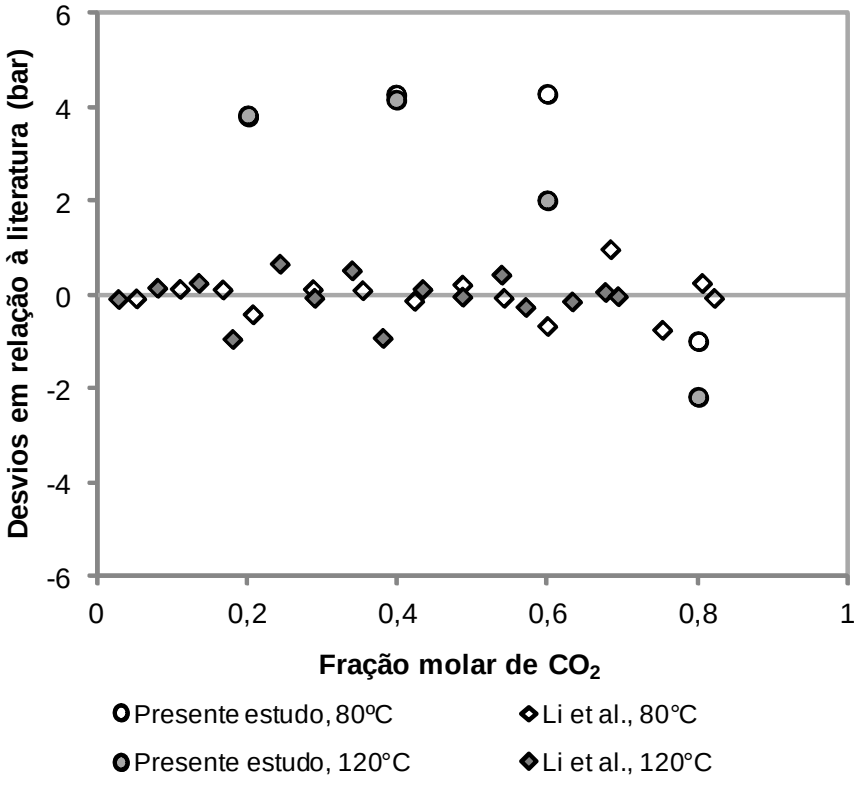
Ainda para o sistema CO_2 + n-hexano, os dados de Li, Dillard e Robinson (1981) foram comparados aos dados experimentais do presente estudo nas temperaturas de 80º e 120°C (gráfico 4). O gráfico 5 apresenta os desvios dos dados de Li et al. e dos dados desse trabalho em relação ao polinômio suavizador que passa pelos dados da literatura. Os maiores desvios representam 3,8 bar de diferença entra a pressão experimental e a calculada pelo polinômio.

Gráfico 4 – Dados experimentais e da literatura para o sistema CO_2 + n-hexano a 80º e 120°C



Fonte: O autor, 2015.

Gráfico 5 – Desvios dos dados experimentais em relação ao polinômio suavizador da literatura para sistema CO_2 + n-hexano a 80º e 120°C

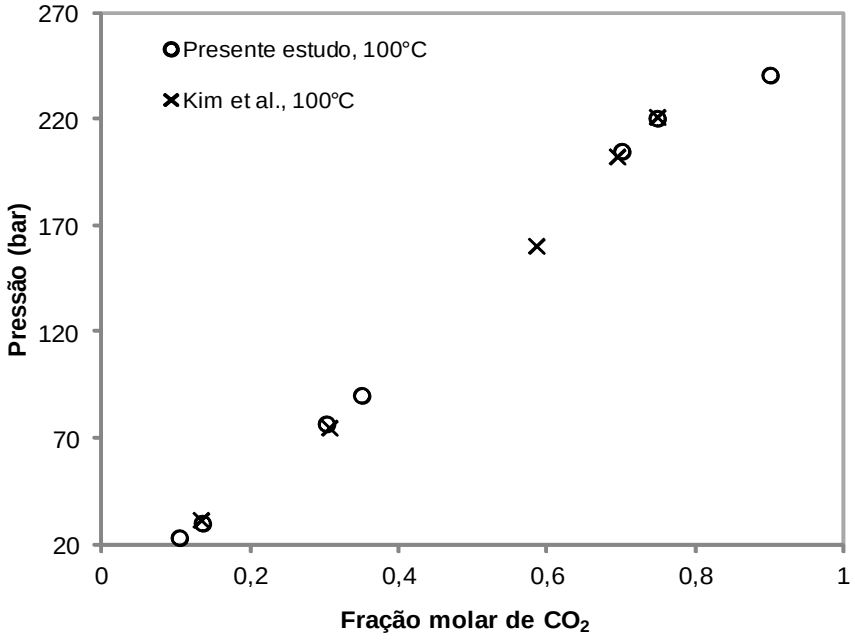


Fonte: O autor, 2015.

O gráfico 6 apresenta os dados experimentais do sistema CO_2 + tetralina comparados com os dados de Kim et al. (1989) na temperatura de 100°C.

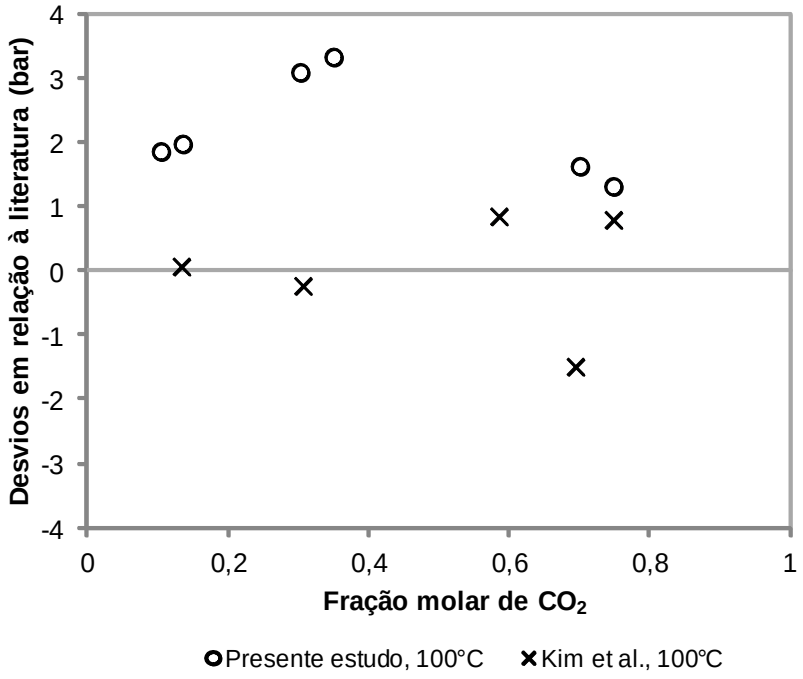
Os desvios apresentados no gráfico 7 foram calculados como a diferença entre os dados experimentais e o valor calculado por um polinômio suavizador que passa pelos os dados de Kim et al. (1989). O maior desvio foi de 3,3 bar para a composição de CO_2 de 0,3495 para os dados do presente estudo. Os resultados das demais composições podem ser observados no apêndice A.

Gráfico 6 – Dados experimentais e da literatura para o sistema CO_2 + tetralina a 100°C



Fonte: O autor, 2015.

Gráfico 7 – Desvios dos dados experimentais em relação ao polinômio suavizador da literatura para sistema CO_2 + tetralina a 100°C

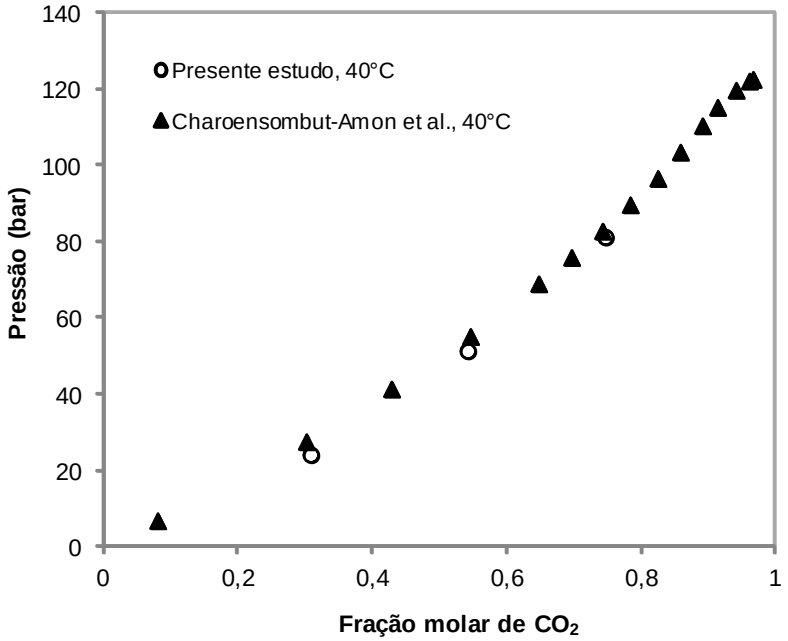


Fonte: O autor, 2015.

O gráfico 8 apresenta os dados experimentais para o sistema CO_2 + n-hexadecano comparados aos dados de Charoensombut-Amon et al. (1986) na temperatura 40°C.

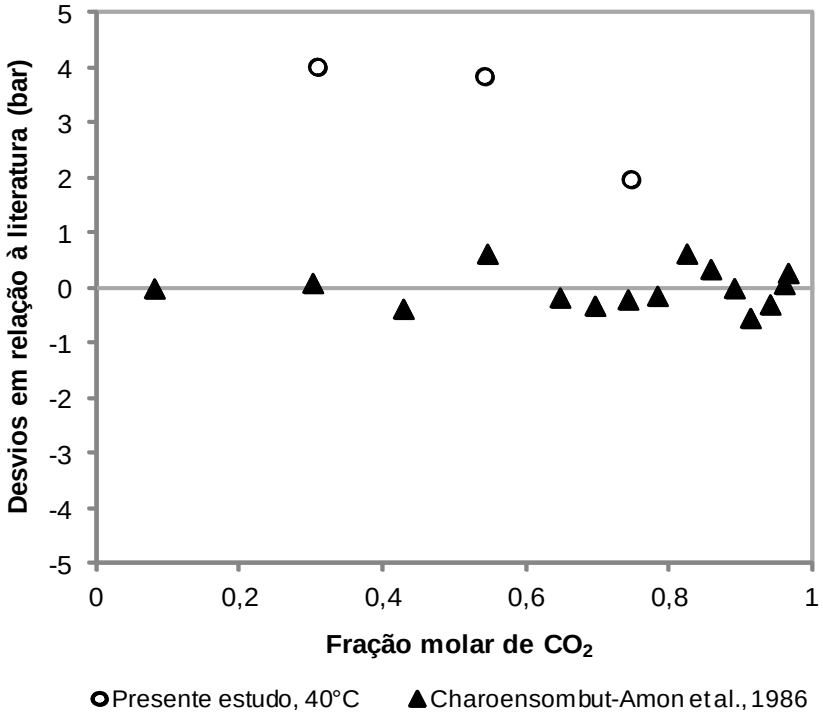
No gráfico 9 os desvios apresentados pelo polinômio de grau seis para dos dados desse trabalho em relação ao polinômio suavizador dos dados de Charoensombut-Amon et al. (1986) apresenta desvios positivos para todas as composições. Os dados do presente estudo se afasta em relação aos dados ajustados com o polinômio suavizador do autor em até 4 bar.

Gráfico 8 – Dados experimentais e da literatura para o sistema CO_2 + n-hexadecano a 40°C



Fonte: O autor, 2015.

Gráfico 9 – Desvios dos dados experimentais em relação ao polinômio suavizador da literatura para sistema CO_2 + n-hexadecano a 40°C



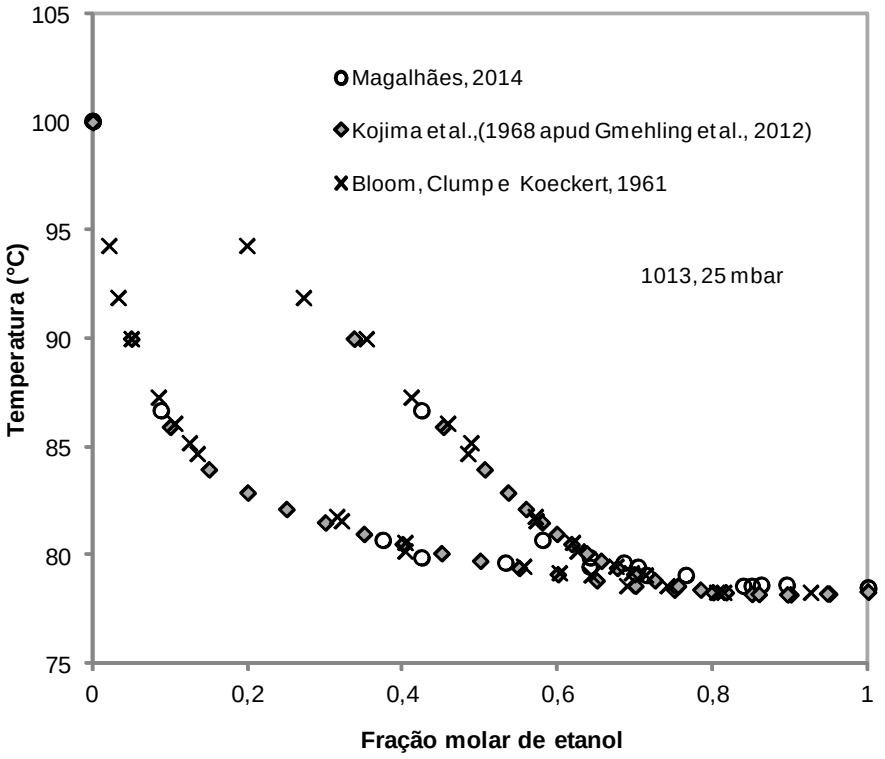
Fonte: O autor, 2015.

A avaliação experimental realizada para os sistemas binários mostraram desvios para o sistema CO_2 + n-hexano entre os dados do presente estudo e os da literatura em até 5 bar. Para o sistema CO_2 + tetralina apresentou desvios positivos e o seu valor máximo foi de 3,3 bar. Para o sistema CO_2 + n-hexadecano apenas apresentaram desvios positivos com valor máximo de 4 bar. Os resultados dos desvios obtidos pela interpolação polinomial dos dados da literatura em relação aos do presente estudo mostra que tal ajuste polinomial é confiável com desvios de cerca de 1 bar para todos os sistemas avaliados.

4.1.2 Ebuliômetro de Fischer VLE-602

Para a avaliação do procedimento experimental no equipamento ebuilômetro Fischer VLE-602 realizaram-se medidas de dados de equilíbrio com o sistema etanol água. Magalhães (2014), utilizando o aparato experimental apresentado no item 3.2.2 deste estudo o qual se insere esse estudo, comparou seus dados com os de Kojima et al. (1968 apud GMEHLING et al. 2012) na pressão de 1013,25 mbar. O gráfico 10 mostra que os dados de Magalhães estão de acordo com os dados de Kojima et al. A fim de complementar a verificação dos dados de Magalhães (2014), os dados de Bloom, Clump e Koeckert (1961) foram incluídos para verificar a compatibilidade entre os dos dados experimentais.

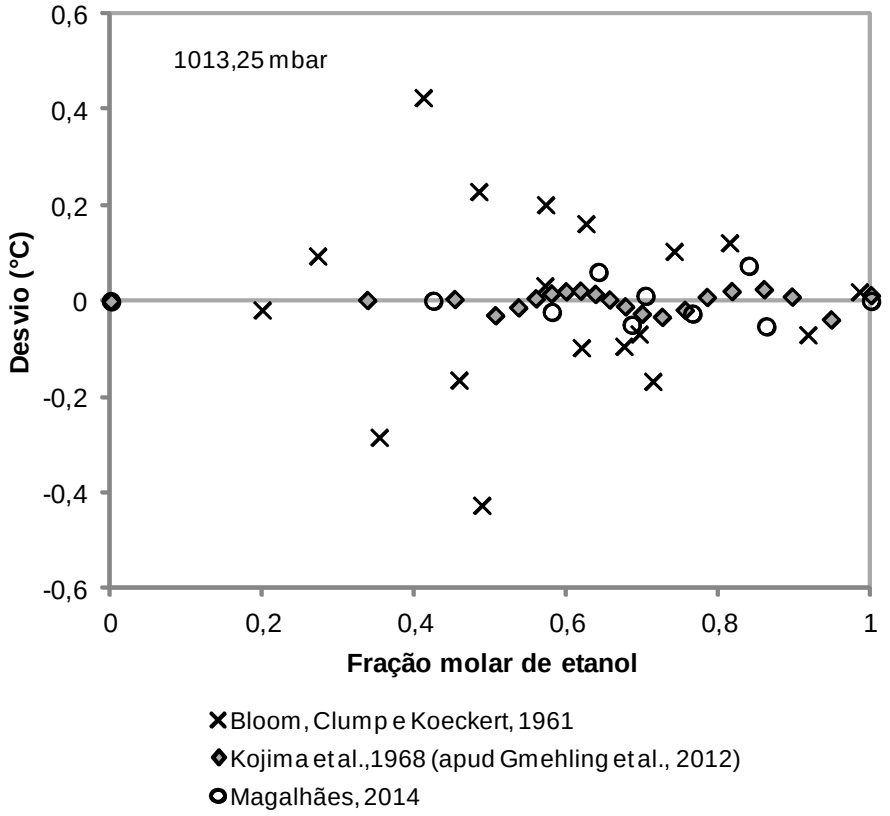
Gráfico 10 – Sistemas Etanol + água a 1013,25 mbar



Fonte: O autor, 2015.

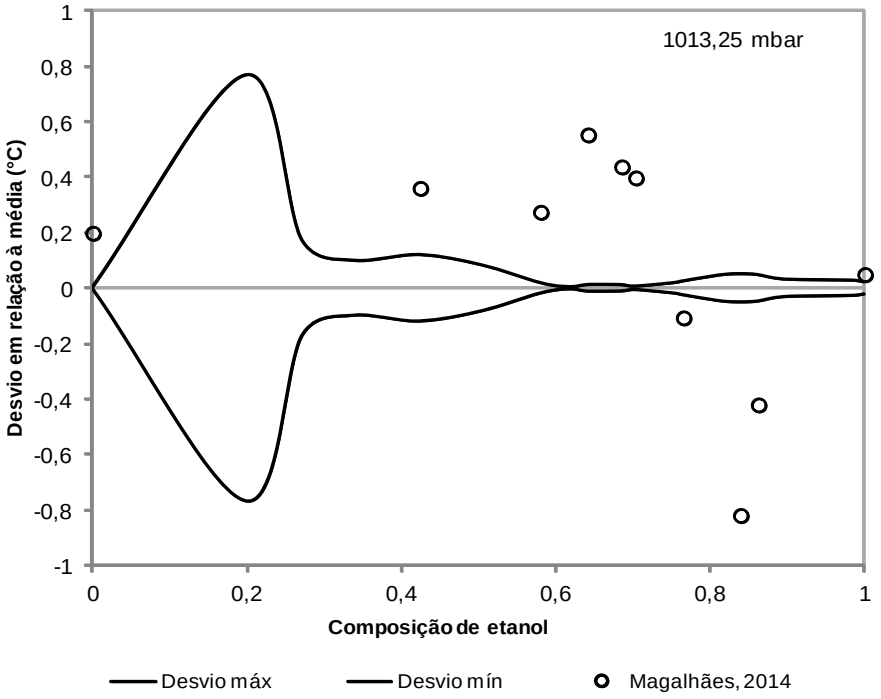
O gráfico 11 mostra que o modelo polinomial descreve bem o comportamento experimental, sem desvios sistemáticos. Os desvios em temperatura para o sistema etanol + água ajustados por polinômio de grau seis com os dados da literatura mostra que os maiores desvios observados se encontram na faixa de ± 0,4 °C para os dados de Bloom, Clump e Koeckert. Os desvios foram calculados com ajuste dos dados experimentais da fase líquida e da fase vapor. Os menores desvios apresentados foram em relação à fase vapor. No apêndice A encontram-se as tabelas com os resultados dos cálculos de ambas as fases. Análise análoga à apresentada no gráfico 4.3 é apresentada no gráfico 12.

Gráfico 11 – Desvios do sistema Etanol + água a 1013,25 mbar (fase vapor)



Fonte: O autor, 2015.

Gráfico 12 – Desvios em relação à média do sistema
Etanol + água a 1013,25 mbar (fase vapor)



Fonte: O autor , 2015

Os maiores desvios observados se encontram na faixa de ± 0,8 °C, levando a uma discrepância máxima entre os dados de 1,6 °C, que é maior apenas do desvio máximo por flutuação dos dados.. A maioria dos dados de Magalhães (2014) desvia dos demais dados em 0,5 °C. A grande maioria dos dados dos autores encontra-se dentro da faixa de ± 0,5 °C em relação à média. De acordo com estes resultados o procedimento experimental foi validado para a realização dos demais experimentos.

No apêndice A estão listadas as tabelas com os resultados da avaliação experimental e os desvios absolutos médios para ambas as fases avaliadas dos dados da literatura.

4.2 **Resultados experimentais dos sistemas avaliados**

Neste tópico é apresentado todo o levantamento de dados dos sistemas binários e ternários estudados em diagramas P-x e T-x-y.

Nos sistemas binários as isotermas selecionadas foram a 40°, 60°, 80, 100° e 120°C para os sistemas CO_2 + n-hexano e CO_2 + tetralina. No levantamento de dados para o sistema CO_2 + n-hexadecano os experimentos foram realizados a 40°, 60°, 80° e 100°C. Para o sistema binário tetralina + n-hexadecano foi realizado levantamento de dados de equilíbrio líquido-vapor em ebuliômetro Fischer VLE-602 na isóbara de 100 mbar.

Os sistemas ternários avaliados foram CO_2 + n-hexano + tetralina e CO_2 + tetralina + n-hexadecano em célula de equilíbrio PVT nas isotermas de 40°, 60°, 80° e 100°C. A seguir são apresentados os valores obtidos de pressão de bolha e orvalho para as misturas binárias e ternárias com CO_2 e hidrocarbonetos (diagramas de fases P-x), e as temperaturas de equilíbrio para a mistura binária de hidrocarbonetos.(diagramas T-x-y).

4.2.1 Sistema binário CO_2 + n-hexano

A tabela 3 apresenta os resultados das pressões de bolha e orvalho para o sistema CO_2 + n-hexano.

Tabela 3 – Pressões de bolha do sistema CO_2(1) + n-hexano(2)

Temperatura (°C)	**40**	**60**	**80**	**100**	**120**
Composição molar (x_1)			**Pressão (bar)**		
0,2003		21,2		29,8	
0,2007	17,1		25,5		34,0
0,3967		41,4		57,8	
0,3979	33,9		51,3		67,5
0,5988		64,5		92,3	
0,5990	49,3		78,0		103,1
0,7996		84,9		113,1	
0,7998	63,0		105,4		114,5[(a)]

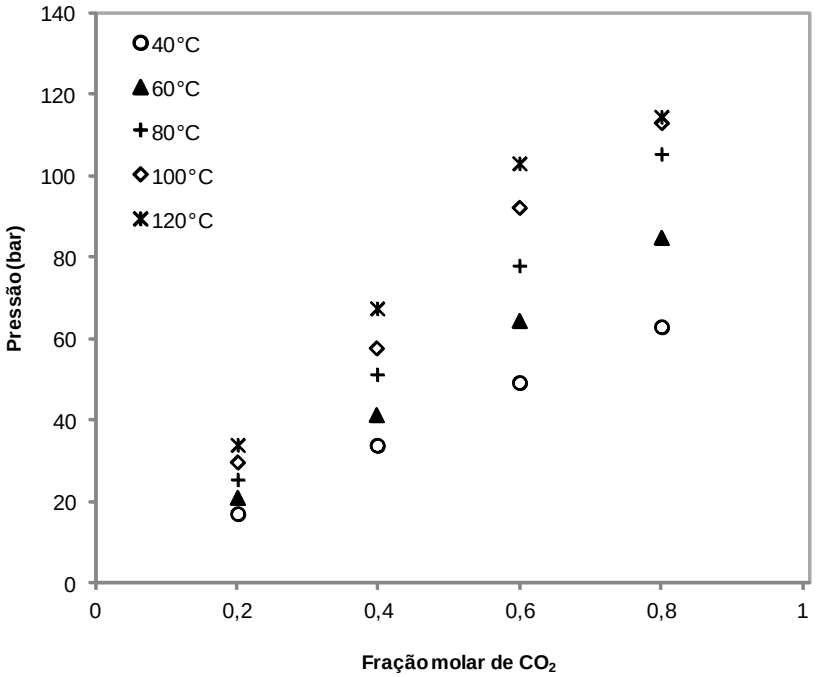
[(a)] Pressão de orvalho

Fonte: O autor, 2015.

Pode-se observar no gráfico 13 um aumento da pressão de bolha com o aumento da temperatura para uma mesma composição de CO_2, assim como para a

mesma temperatura observa-se um aumento da pressão de bolha com o aumento da composição de CO_2 na mistura.

Gráfico 13 – Dados experimentais do sistema CO_2 + n-Hexano



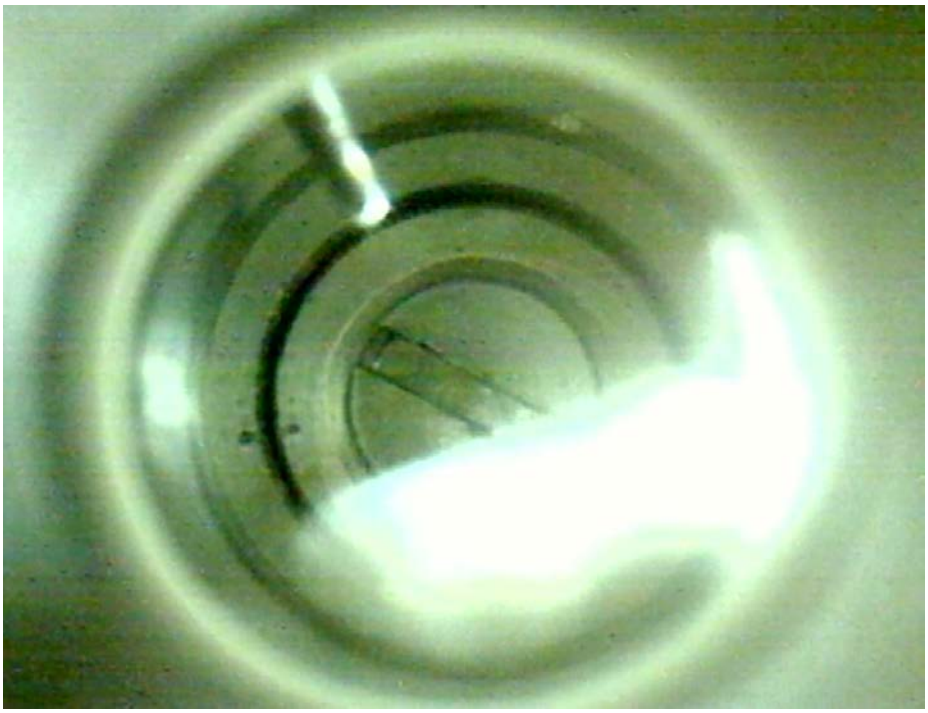
Fonte: o autor, 2015.

A determinação da pressão de bolha (P_{bol}) para a mistura binária CO_2 + n-hexano foi relativamente de fácil observação nas temperaturas mais baixas e composições mais baixas de CO_2. Como pode ser verificado nas figuras 12 (mistura monofásica).

Na figura 13 observa-se a formação de pequenas bolhas, no momento da transição de fases, na parte superior da célula de equilíbrio. Momento da transição monofásica para bifásica, onde está assinalado por uma elipse, próximo ao termopar.

Figura 12 – Sistema CO_2(1) + n-hexano(2) a 40°C

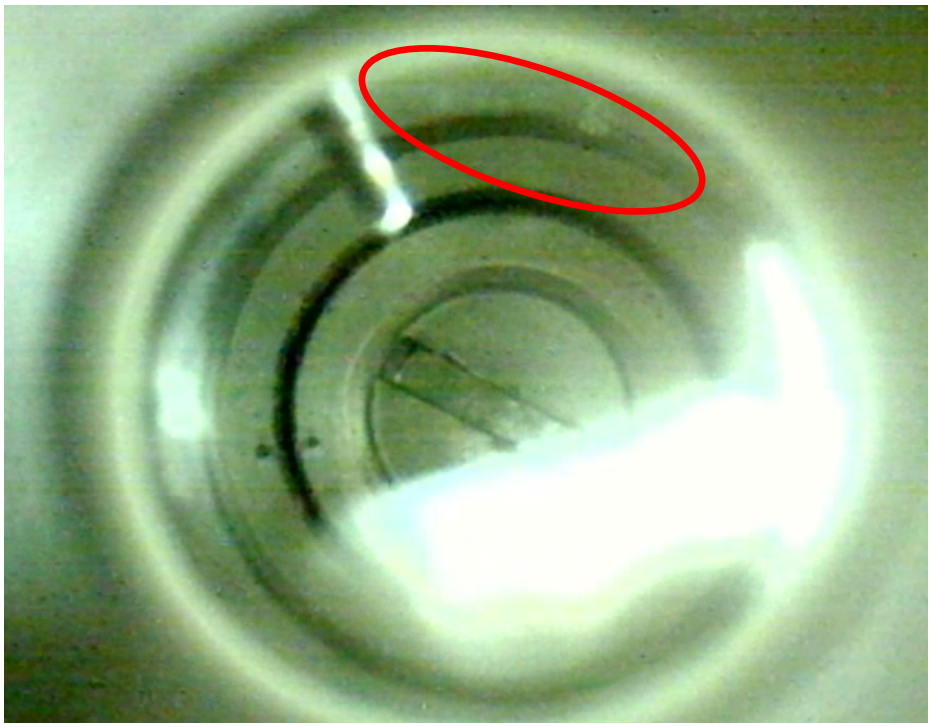
(x_1= 0,2007; P > P_{bol})



Fonte: O autor, 2015.

Figura 13 – Sistema CO_2(1) + n-hexano(2) a 40°C

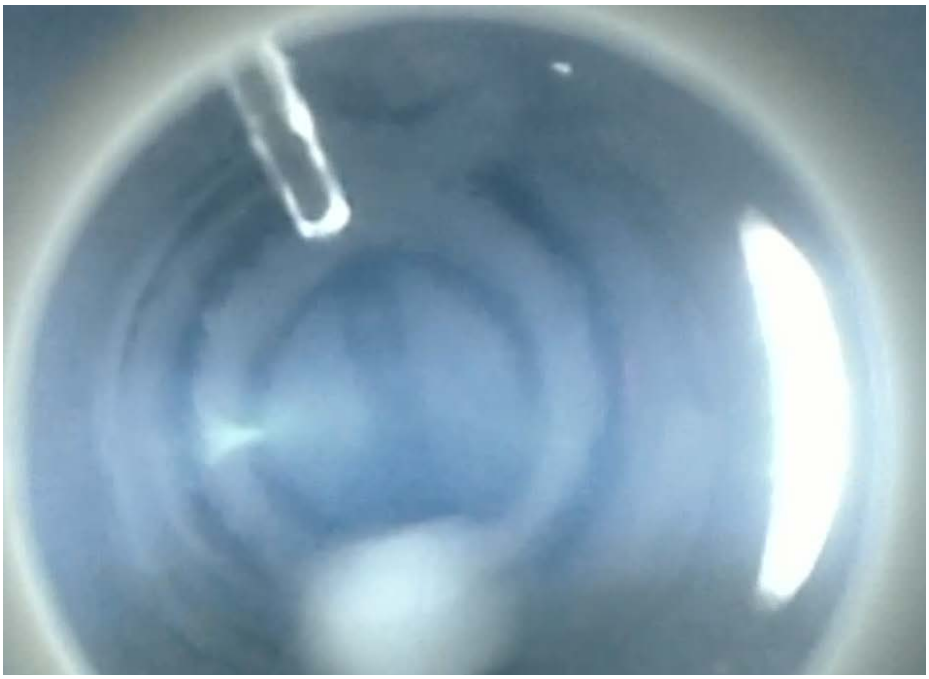
(x_1= 0,2007; P_{bol} = 17,1 bar)



Fonte: O autor, 2015.

A figura 14 apresenta a despressurização do sistema na iminência da mudança da região de uma única fase para a região bifásica. em maior concentração de CO_2.

Figura 14 – Sistema CO_2(1) + n-hexano(2) a 120°C (x_1= 0,7998; P_{bol} = 114,5 bar)



Fonte: O autor, 2015.

Nas temperaturas mais altas e elevadas composições de CO_2 houve certa dificuldade de visualização da pressão de bolha devido ao sistema apresentar-se muito turvo. Durante a despressurização da mistura, a turvação do sistema tornou-se mais acentuada dificultando a determinação da transição efetiva de fases.

4.2.2 Sistema binário CO_2 + tetralina

A tabela 4 mostra os resultados de pressão de bolha e orvalho nas temperaturas de 40°, 60°, 80°, 100° e 120°C para o sistema CO_2 + tetralina. O

gráfico 14 mostra as pressões de bolha do sistema CO_2 + tetralina onde se observa o mesmo efeito de elevação da pressão de bolha com a elevação da temperatura e da composição de CO_2.

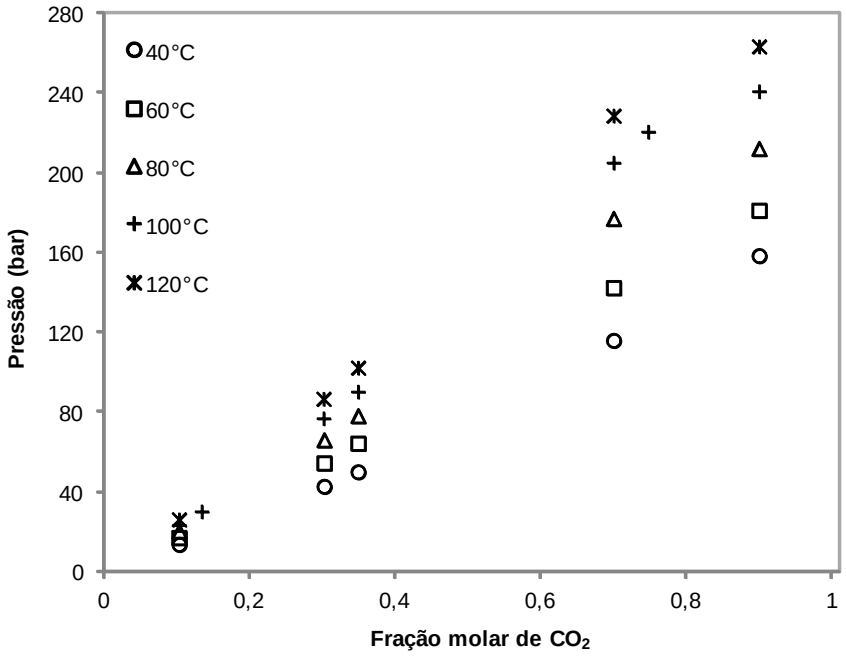
Tabela 4 – Pressões de bolha do sistema CO_2(1) + tetralina(2)

Temperatura (°C)	**40**	**60**	**80**	**100**	**120**
Composição molar (x_1)			**Pressão (bar)**		
0,1037	13,7	17,1	20,4	23,4	26,2
0,1348				30,2	
0,3021				76,9	86,7
0,3029	42,8	54,5			
0,3495	50,1	64,4	78,2	90,3	
0,7002	116,0	142,4	177,1	205,1	228,7
0,7478				220,6	
0,9000	158,5[(a)]	181,2[(a)]	212,2[(a)]	240,9[(a)]	263,4[(a)]

[(a)] Pressão de orvalho

Fonte: O autor, 2015.

Gráfico 14 – Dados experimentais do sistema CO_2 + tetralina



Fonte: O autor, 2015.

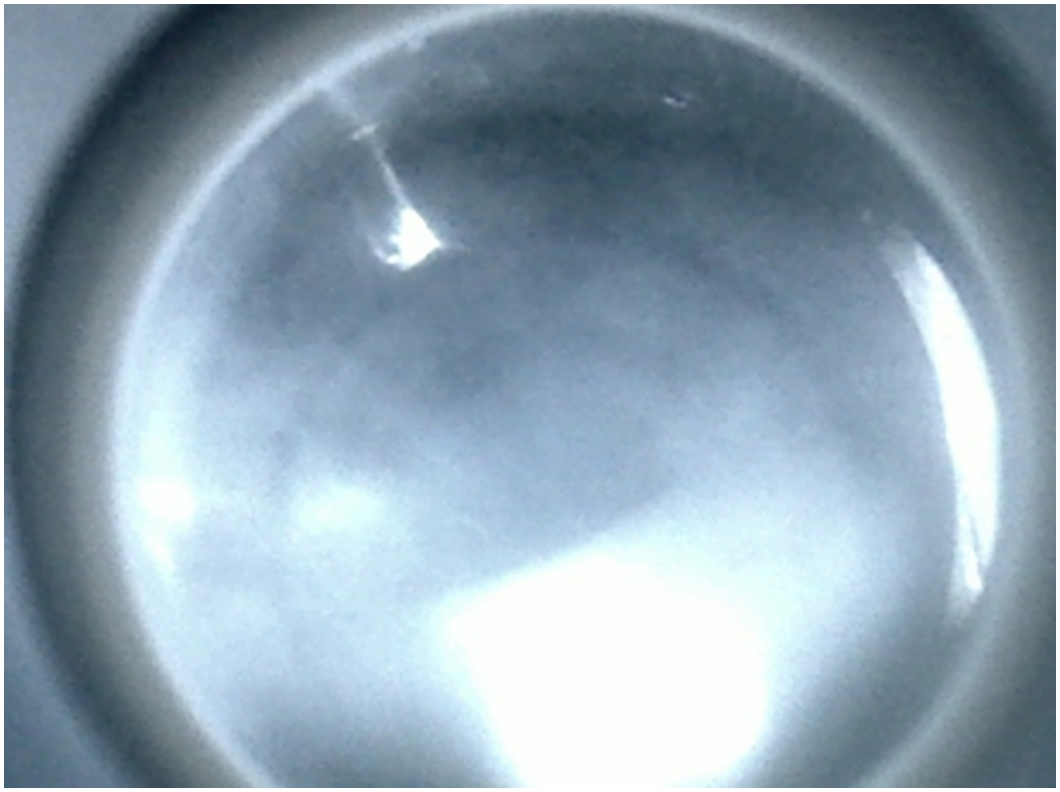
A figura 15 mostra o sistema CO_2 + tetralina em uma única fase, antes de atingir a temperatura de 100°C, logo após a pressurização inicial do sistema. Nesta fase aguarda-se a estabilização da temperatura para iniciar a despressurização do sistema para a determinação da pressão de bolha.

Na sequência, a figura 16 apresenta o momento de transição da região monofásica para a região bifásica. Em altas temperaturas e elevadas concentrações de CO_2, como no sistema CO_2 + n-hexano, também ocorre bastante turvação dificultando a determinação exata da pressão de bolha.

Figura 15 – Sistema CO_2(1) + tetralina(2) a 100°C (x_1= 0,7002; P > P_{bol})

Fonte: O autor, 2015.

Figura 16 – Sistema CO_2(1) + tetralina(2) a 100°C (x_1= 0,7002; ; P_{bol} = 205,1 bar)



Fonte: O autor, 2015.

Em alguns casos, devido à dificuldade de visualização, a turvação foi uma indicação do momento de transição de fases, sendo então considerada a pressão de bolha ou orvalho do sistema seguindo o procedimento experimental do item 3.2.1.2 descrito no capítulo 3.

4.2.3 Sistema binário CO_2 + n-hexadecano

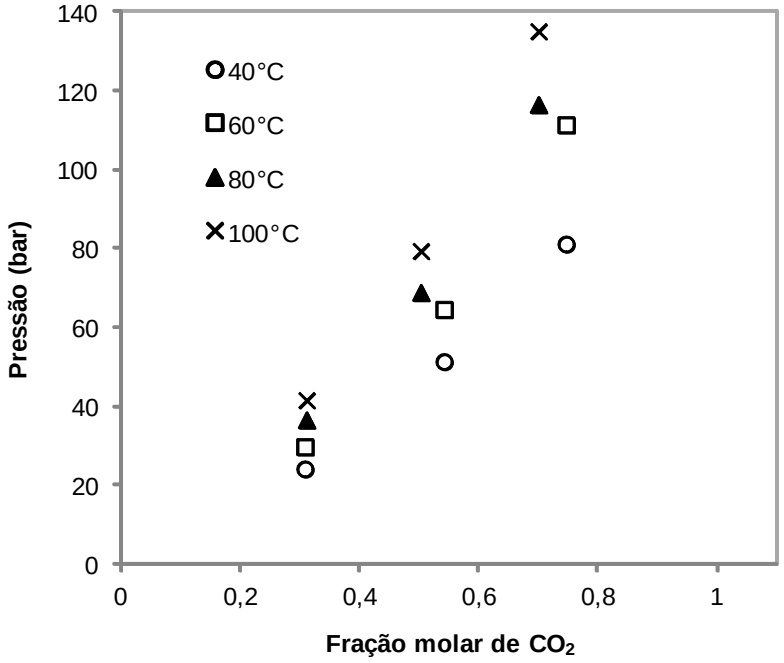
Na tabela e 4.3 e gráfico 4.15 são apresentados os resultados de pressão de bolha levantados para o sistema CO_2 + n-hexadecano, seguindo comportamento análogo a dos sistemas apresentados anteriormente quanto ao efeito da temperatura e composição de CO_2.

Tabela 5 – Pressões de bolha do sistema CO_2(1) + n-hexadecano(2)

Temperatura (°C)	**40**	**60**	**80**	**100**
Composição molar (x_1)		**Pressão (bar)**		
0,3081	24,2	29,8		
0,3110			36,6	41,6
0,5027			68,9	79,4
0,5415	51,4	64,6		
0,7000			116,5	135,1
0,7461	81,2	111,4		

Fonte: O autor, 2015.

Gráfico 15 – Dados experimentais do sistema CO_2+ n-hexadecano



Fonte: O autor, 2015.

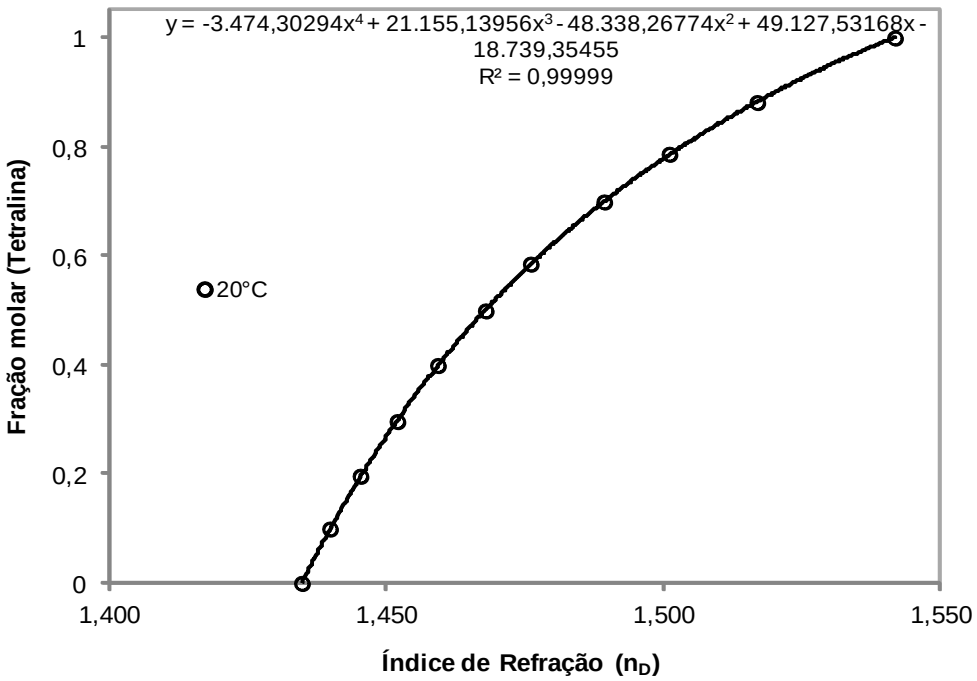
4.2.4 Sistema binário tetralina + n-hexadecano

O levantamento de dados de equilíbrio da mistura binária tetralina + n-hexadecano foi realizada em ebuliômetro Fischer VLE-602.

As composições das fases líquidas e vapor foram determinadas por refratometria. Os resultados dos índices de refração (n_D) obtidos para os componentes puros foram de 1,54179 para tetralina e 1,43484 para o n-hexadecano.

Os valores de n_D reportados por Paredes et al. (2011),), incluindo dados da literatura, apresenta valores de n_D para n-hexadecano de 1,43453 a 1,43520 e para tetralina de 1,5415 e 1,54155 a 20°C. Em outro trabalho de Paredes et al.(2012) reportaram índice de refração da tetralina de 1,54155 também a 20°C, confirmando a compatibilidade entre os dados medidos neste trabalho e os da literatura. Os resultados das composições em função dos índices de refração das misturas medidas foram ajustados por um polinômio do quarto grau gerado na curva de calibração, como mencionado no capítulo 3. Através deste polinômio foi possível determinar as composições das fases líquida e vapor dos experimentos realizados. O polinômio obtido descreve os dados experimentais com erro médio de 0,0004 em composição molar O gráfico 16 apresenta a curva de calibração tetralina + n-hexadecano a 20°C.

Gráfico 16 – Curva de calibração do sistema tetralina + n-hexadecano a 20°C



Fonte: O autor, 2015.

Os resultados das composições das fases líquida e vapor obtidos da curva de calibração estão listados na tabela 6.

Tabela 6 – Dados de equilíbrio das fases líquida e vapor do sistema tetralina(1) + n-hexadecano(2) a 100 mbar

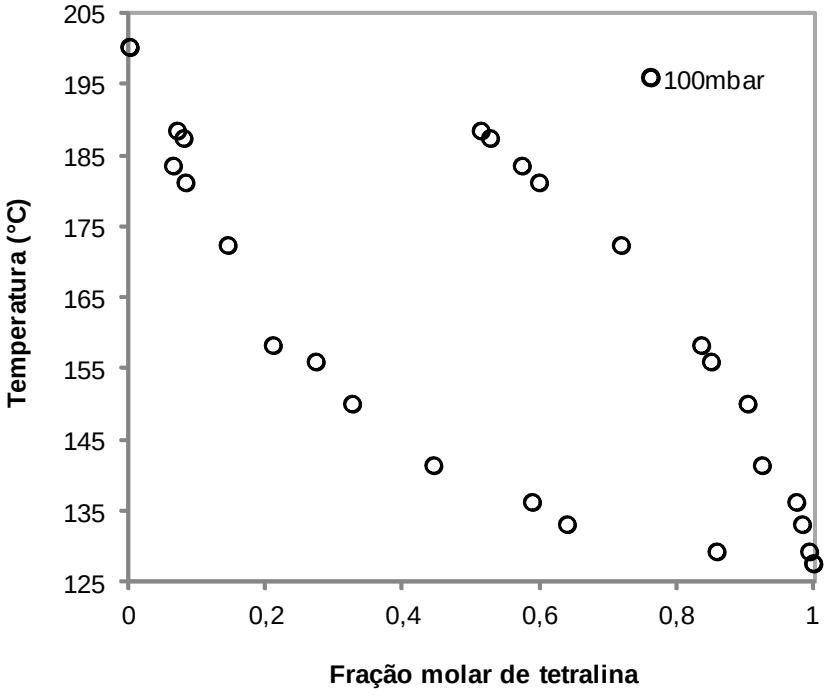
Temperatura (°C)	Composição molar	
	x_1	y_1
200,30	0	0
188,55	0,0697	0,5137
187,50	0,0791	0,5273
183,63	0,0636	0,5738
181,27	0,0819	0,5990
172,47	0,1435	0,7188
158,41	0,2097	0,8361
156,10	0,2723	0,8504
150,19	0,3256	0,9039
141,54	0,4444	0,9249
136,39	0,5887	0,9753
133,26	0,6398	0,9837
129,44	0,8587	0,9940
127,76	1,0000	1,0000

Fonte: O autor, 2015.

No gráfico 17 são apresentadas as curvas de equilíbrio líquido-vapor dos dados experimentais a 100 mbar.

As temperaturas de saturação da tetralina e do n-hexadecano calculadas no banco de dados DIPPR (2000) a 100 mbar foram 127,49° e 200,71°C respectivamente. O desvio entre as temperaturas de saturação dos componentes puros experimentais e as calculadas pelo banco de dados DIPPR foi negativo em 0,27°C para tetralina e positivo em 0,41°C par o n-hexadecano, apresentando diferenças compatíveis com a flutuação experimental dessa propriedade.

Gráfico 17 – Dados experimentais do sistema tetralina + n-hexadecano



Fonte: O autor, 2015.

4.2.5 Sistema ternário CO_2 + n-hexano + tetralina

As pressões de transição das misturas ternárias foram medidas em célula de equilíbrio PVT e os dados são apresentados na tabela 7 a seguir.

Tabela 7 – Pressões de bolha do sistema CO_2(1) + n-hexano(2) + tetralina(3)

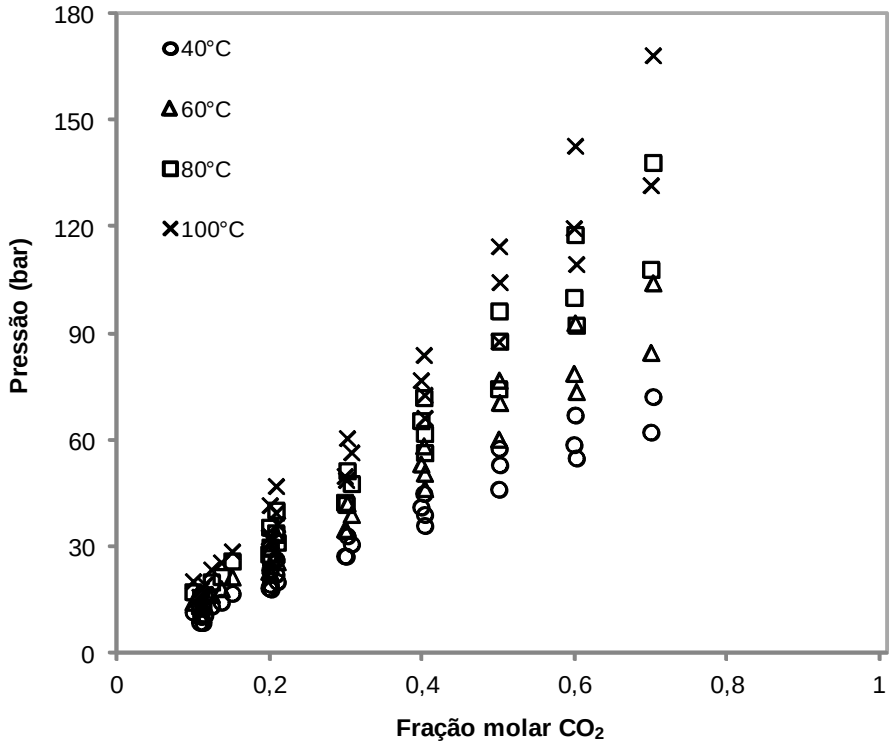
Temperatura (°C)			**40**	**60**	**80**	**100**
Composição molar						
x_1	x_2	x_3		**Pressão (bar)**		
0,1076	0,7638	0,1286	8,7	10,9	13,3	15,9
0,1117	0,6832	0,2051	8,7	11,1	13,6	16,1
0,1141	0,6081	0,2778	10,8	13,6	16,5	19,4
0,1092	0,4717	0,4191	10,4	13,1	15,7	18,0
0,1230	0,3912	0,4858	13,3	16,6	20,1	23,6
0,1358	0,3185	0,5457	14,4	18,2	21,6	25,6
0,1501	0,1908	0,6591	16,9	21,5	26,0	28,7
0,0990	0,1573	0,7437	11,6	14,4	17,3	20,3
0,1985	0,5935	0,2080	18,4	23,0	27,9	32,7
0,1996	0,2360	0,5644	23,4	29,6	35,5	41,7
0,2001	0,4787	0,3212	19,4	24,7	29,9	33,1
0,2009	0,7019	0,0972	18,1	22,5	26,9	31,7
0,2092	0,5130	0,2778	20,2	25,8	31,3	36,4
0,2075	0,3232	0,4692	22,3	28,0	33,9	39,6
0,2077	0,1193	0,6730	26,5	33,5	40,3	47,1
0,2996	0,6105	0,0899	27,4	34,6	41,9	48,8
0,2979	0,5063	0,1958	27,4	34,9	42,5	49,9
0,3065	0,3962	0,2973	30,8	39,1	47,8	56,6
0,3009	0,3037	0,3954	33,1	42,3	51,4	60,6
0,4026	0,4856	0,1118	36,0	46,4	56,5	66,3
0,4024	0,3968	0,2008	39,1	50,7	61,9	72,8
0,3977	0,2986	0,3037	41,2	53,3	65,5	76,9
0,4015	0,2333	0,3652	45,0	58,4	72,0	84,0
0,4998	0,3836	0,1166	46,2	60,3	74,5	87,8
0,5009	0,2061	0,2930	53,1	70,6	87,9	104,5
0,5002	0,1443	0,3555	57,7	76,9	96,4	114,6
0,6014	0,3029	0,0957	55,0	73,7	92,4	109,6
0,5983	0,2246	0,1771	58,8	78,8	100,2	119,7
0,5999	0,1052	0,2949	67,1	93,0	117,9	142,9
0,6992	0,2081	0,0927	62,3	84,7	108,1	131,8
0,7019	0,0937	0,2044	72,3	104,3	138,2	168,4
0,7995	0,1247	0,0758	72,3	106,6	142,2	171,2

Fonte: O autor, 2015.

O gráfico 18 apresenta um compilado de composições nominais de CO_2 seguido da variação de composição de hidrocarbonetos. Apesar da mistura ser ternária, a análise do efeito da temperatura e da composição de CO_2 na pressão

leva a conclusão análoga à obtida para as misturas binárias: quanto maior a temperatura e a composição de CO_2, maior a pressão.

Gráfico 18 – Dados experimentais do sistema CO_2 + n-hexano + tetralina



Fonte: O autor, 2015.

4.2.6 Sistema ternário CO_2 + tetralina + n-hexadecano

A tabela 4.6 apresenta os dados avaliados do segundo sistema ternário. O levantamento de dados foi realizado nas mesmas temperaturas do primeiro sistema seguindo o mesmo critério de manter composições nominais de CO_2 e variar as de hidrocarbonetos.

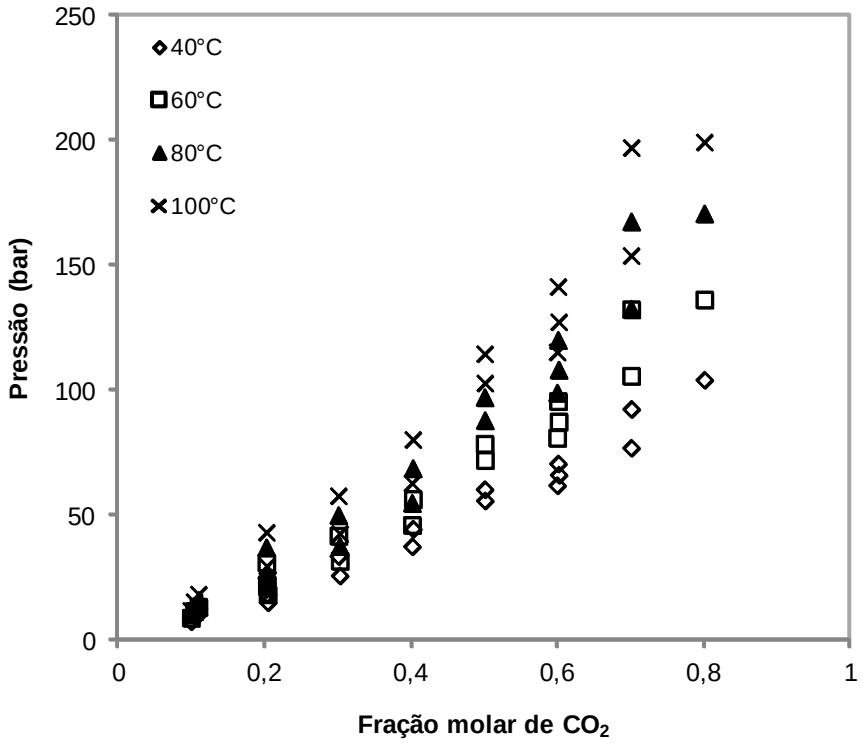
Tabela 8 – Pressões de bolha do sistema CO_2(1) + tetralina(2) + n-hexadecano(3)

Temperatura (°C)			**40**	**60**	**80**	**100**
Composição molar						
x_1	x_2	x_3		**Pressão (bar)**		
0,1032	0,5116	0,3852	9,6	11,6	13,7	15,3
0,1091	0,6942	0,1967	10,6	13,3	16,0	18,4
0,0987	0,2245	0,6768	7,5	8,9	10,3	11,8
0,2025	0,4139	0,3836	18,4	22,3	26,1	29,6
0,2018	0,6972	0,1010	24,8	31,0	37,0	43,1
0,2036	0,1073	0,6891	15,1	18,3	21,5	24,4
0,3002	0,4489	0,2509	33,6	41,7	49,9	57,7
0,3020	0,1300	0,5680	25,8	31,7	37,6	42,6
0,4019	0,4002	0,1979	44,5	56,4	68,7	80,2
0,4007	0,2043	0,3949	37,5	46,0	54,8	62,3
0,4999	0,4009	0,0992	60,3	78,5	97,1	114,5
0,5002	0,3063	0,1935	55,8	72,0	87,9	102,8
0,6001	0,2966	0,1033	70,6	95,6	120,0	141,4
0,6010	0,1991	0,1999	66,1	87,4	108,1	127,3
0,5989	0,1018	0,2993	61,9	80,9	98,9	115,2
0,6999	0,1015	0,1986	76,9	105,7	132,5	153,8
0,7999	0,1004	0,0997	104,1	136,2	170,6	199,2

Fonte: O autor, 2015.

Os resultados são apresentados no gráfico 19, no qual a pressão segue a tendência geral de crescer com o aumento da temperatura e da concentração de CO_2, assim como ocorreu para a mistura anterior

Gráfico 19 – Dados experimentais do sistema CO_2 + tetralina +n-hexadecano



Fonte: O autor, 2015.

A escolha do modelo utilizado para o tratamento dos dados experimentais foi apresentado no capítulo 2 e os resultados dessa modelagem são apresentados no próximo capitulo.

5 RESULTADOS DA MODELAGEM E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da modelagem dos dados experimentais utilizando a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática. A modelagem foi realizada em todas as faixas de temperatura e composição citadas no capítulo 4 para todas as misturas binárias e ternárias avaliadas neste estudo.

Os dados obtidos nos experimentos dos sistemas binários com dióxido de carbono e hidrocarbonetos foram utilizados para estimar os parâmetros de interação binária. Esses parâmetros foram estimados por uma rotina de cálculo no programa Matlab® como descritas nos diagramas de bloco do capítulo 2. Já para os sistemas binários entre hidrocarbonetos, além da estimação dos parâmetros para o sistema tetralina + n-hexadecano, o parâmetro k_{ij} foi também predito por correlações da literatura citadas no capítulo 2. A obtenção desses parâmetros de interação binária teve como principal objetivo predizer o comportamento dos sistemas ternários derivados dos sistemas binários.

Com o intuito de testar o modelo utilizado, calculou-se o desvio absoluto médio (DAM) e o desvio relativo médio (DRM) em pressão. Sendo o desvio absoluto médio descrito na equação 5.1 e o desvio relativo médio na equação 5.2, onde n é o número de dados experimentais, P^{exp} e P^{calc} são pressões de bolha ou orvalho experimentais e calculadas pelo modelo, respectivamente.

$$DAM = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n}|P^{cal} - P^{exp}| \tag{5.1}$$

$$DRM = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{P^{cal} - P^{exp}}{P^{exp}}\right| \times 100 \tag{5.2}$$

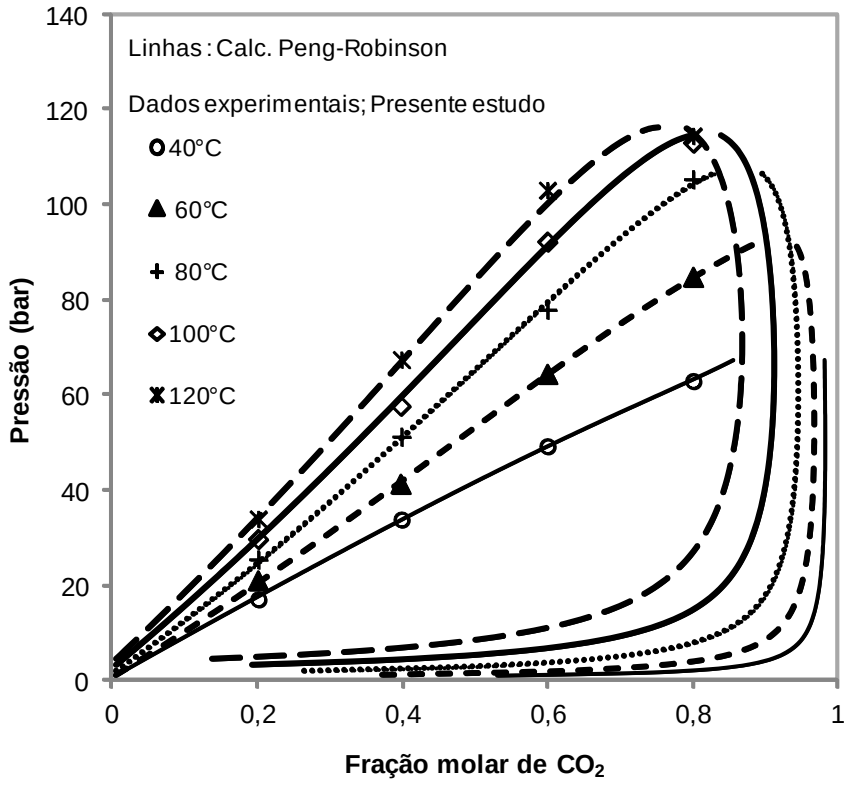
5.1 Sistema binário: CO_2 + hidrocarboneto

Este tópico apresenta os resultados da modelagem dos dados experimentais dos sistemas binários CO_2 + n-hexano, CO_2 + tetralina e CO_2 + n-hexadecano.

5.1.1 CO_2 + n-hexano

Para o sistema CO_2 + n-hexano foi levantado um total de 20 dados experimentais nas temperaturas de 40°, 60°, 80°, 100° e 120°C. O gráfico 20 apresenta o resultado da modelagem nas cinco temperaturas.

Gráfico 20. – Resultados da modelagem dos dados experimentais para CO_2 + n- Hexano

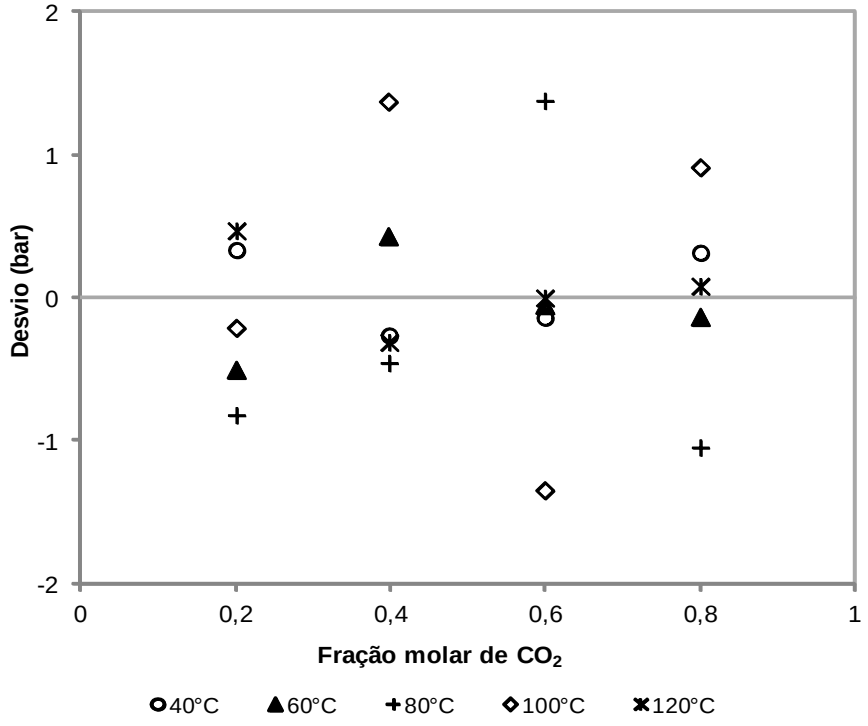


Fonte: O autor, 2015.

A equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática descreveu bem o comportamento das fases líquida e vapor em todas as temperatura avaliadas.

Para avaliar o modelo utilizado calculou-se o desvio absoluto médio (DAM) entre as pressões calculadas pelo modelo e as experimentais. O gráfico 21 apresenta estes desvios. Os maiores desvios apresentados foram para temperatura de 100°C, apresentando desvio em torno 1,3 bar. A maioria dos desvios apresentados é compatível com a flutuação experimental típica desses dados apresentadas na avaliação experimental.

Gráfico 21 – Desvios em pressão para o sistema CO_2 + n-Hexano



Fonte: O autor, 2015

A tabela 9 mostra os valores dos parâmetros de interação binária estimados e os desvios absolutos médios em pressão para todas as temperaturas sendo o menor desvio absoluto médio na temperatura de 120°C. Os demais desvios são compatíveis com a incerteza experimental, mostrando que o modelo foi capaz de

correlacionar os dados experimentais com desvios que não podem ser considerados não nulos para a maioria dos pontos.

Tabela 9 – Valores dos parâmetros de interação binários e desvios absolutos médios para o sistema CO_2 + n-hexano

T (°C)	k_{ij}	l_{ij}	DAM (bar)
40	0,0817	-0,0202	0,26
60	0,0989	0,0076	0,28
80	0,1059	0,0185	0,93
100	0,1006	0,0090	0,96
120	0,1002	0,0054	0,22

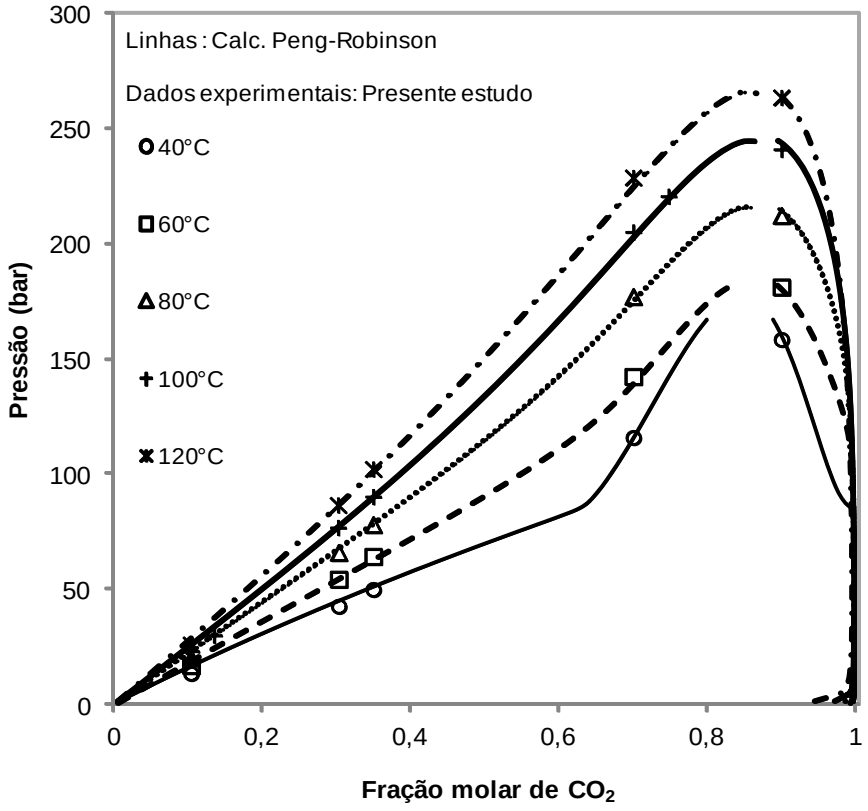
Fonte: O autor, 2015.

5.1.2 CO_2 + tetralina

No sistema CO_2 + tetralina foram levantados 25 dados experimentais nas 5 temperaturas citadas anteriormente para o sistema CO_2 + n-hexano. Sendo a composição molar 0,9 de CO_2 determinada como pressão de orvalho. Nas 5 temperaturas avaliadas, como pode ser verificado no gráfico 22 foram calculada pela equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binária.

Na temperatura de 40°C, pode-se observar no gráfico 22, a presença de duas regiões bifásicas, ou seja, dois tipos de comportamentos de fases. A primeira região de líquido-vapor compreendendo a faixa mais larga do envelope (composição de CO_2 aproximadamente 0,6 molar e pressão aproximada de 85 bar). A região de líquido-líquido, a faixa mais estreita do envelope de fases (iniciando na composição aproximada de 0,6 molar e pressão entre 80 a 160 bar aproximadamente).

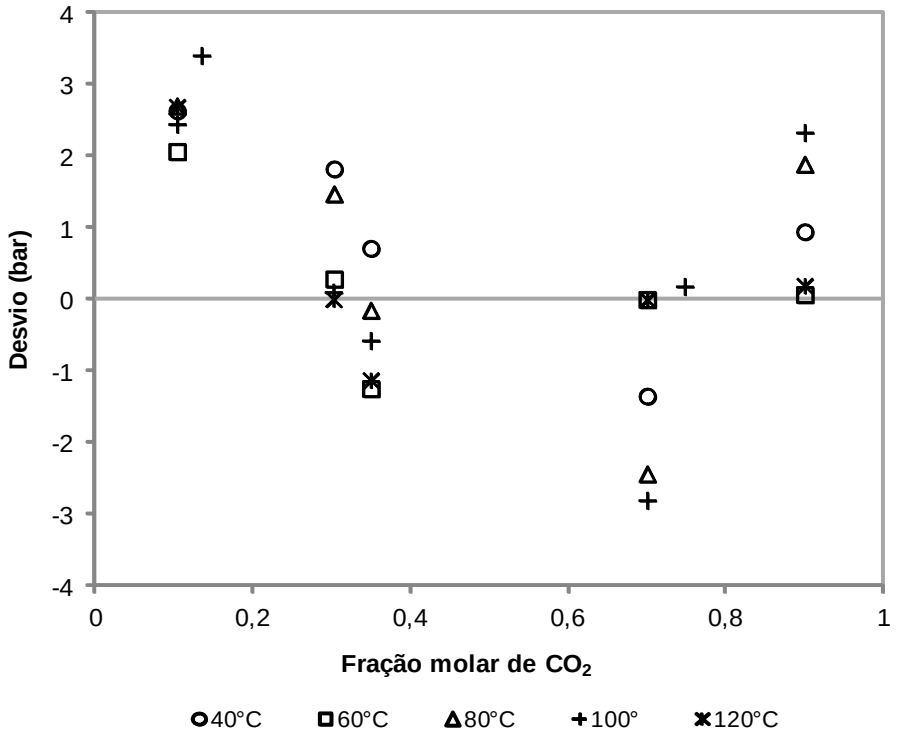
Gráfico 22 – Resultados da modelagem dos dados experimentais para CO_2 + tetralina



Fonte: O autor, 2015.

O gráfico 23 apresenta os desvios em relação às pressões calculadas pelo modelo e as pressões experimentais. Em todas as temperaturas os maiores desvios pontuais foram em torno de 2,5 bar, desvios maiores que a incerteza experimental.

Gráfico 23 – Desvios em pressão para o sistema CO_2 + tetralina



Fonte: O autor, 2015.

A tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros de interação binária estimados e os desvios absolutos médios.

Tabela 10 – Valores dos parâmetros de interação binários e desvios absolutos médios para o sistema CO_2 + tetralina

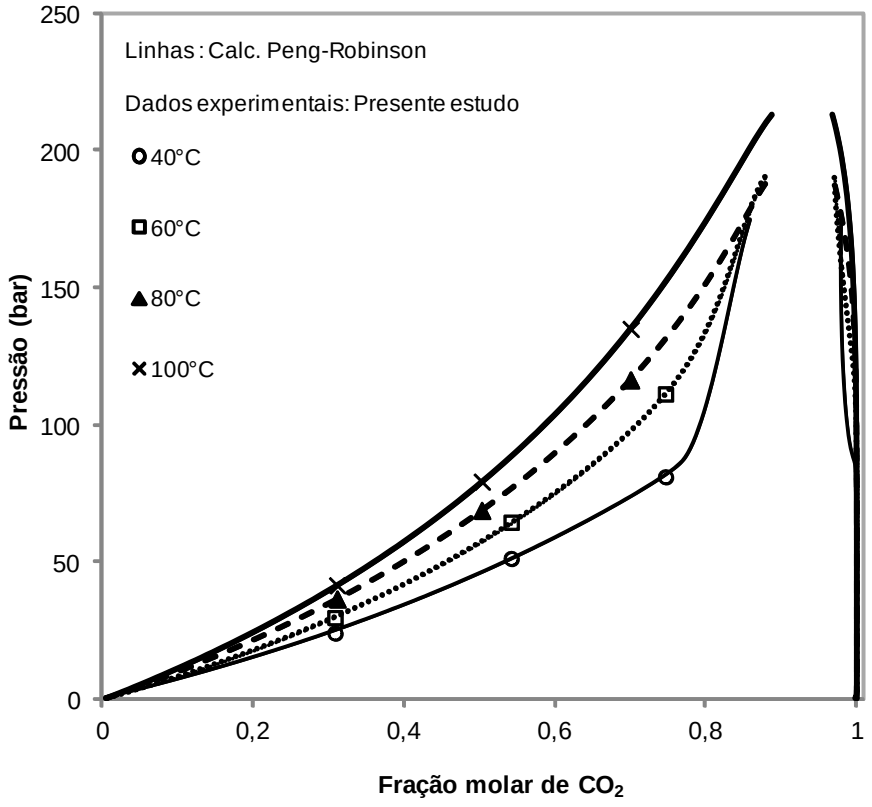
T (°C)	k_{ij}	l_{ij}	DAM (bar)
40	0,0836	-0,0317	1,50
60	0,0783	-0,0287	0,73
80	0,0747	-0,0310	1,73
100	0,0706	-0,0285	1,69
120	0,0650	-0,0290	0,80

Fonte:O autor, 2015.

5.1.3 CO_2 + n-hexadecano

No sistema CO_2 + n-hexadecano foram levantados 12 dados experimentais nas temperaturas de 40°, 60°, 80° e 100°C. Assim como no sistema CO_2 + tetralina há a presença de duas regiões bifásicas, líquido-vapor e líquido-líquido na temperatura de 40°C, como demonstrado no gráfico 24. Embora dados experimentais na faixa mais estreita do envelope de fases, que compreende a região de equilíbrio líquido-líquido, não terem sido medidos neste estudo, a modelagem dos dados mostra a tendência deste sistema de formar duas regiões bifásicas nesta faixa de temperatura apresentando dois pontos críticos (liquido 2 = vapor e liquido 1 = líquido 2).

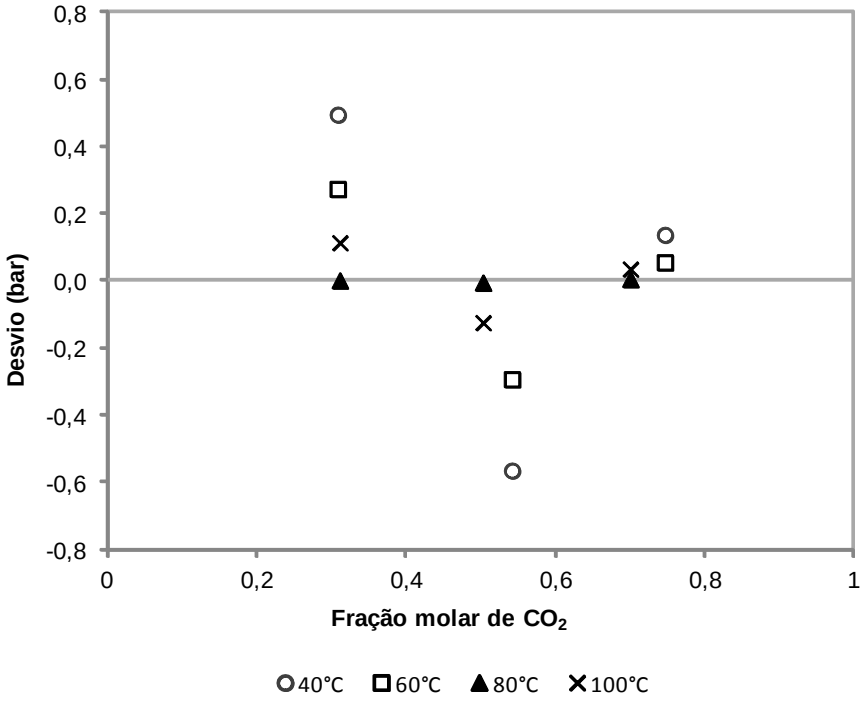
Gráfico 24 – Resultados da modelagem dos dados experimentais para CO_2 + n-hexadecano



Fonte: O autor, 2015.

No gráfico 25 os desvios estão próximos a incerteza experimental do instrumento de medição para as quatro temperaturas avaliadas. Sendo o desvio a 80°C considerado zero, pois é menor que resolução experimental do equipamento.

Gráfico 25 – Desvios em pressão para o sistema CO_2 + n-hexadecano



Fonte: O autor, 2015.

A tabela 11 mostra os resultados dos parâmetros estimados e o valor dos desvios absolutos médios. Para esse sistema, o modelo correlacionou os dados experimentais com desvios que não podem ser considerados não nulos.

Tabela 11 – Valores dos parâmetros de interação binários e desvios absolutos médios para o sistema CO_2 + n-hexadecano

T (°C)	k_{ij}	l_{ij}	$DAM\ (bar)$
40	0,0937	0,0078	0,40
60	0,0944	0,0125	0,21
80	0,0845	0,0090	$4{,}05 \times 10^{-3}$
100	0,0818	0,0119	0,09

Fonte: O autor, 2015.

Para o sistema CO_2 + n-hexadecano o modelo ajustou melhor os dados experimentais em todas as temperaturas avaliadas dos que nos dois sistemas anteriores avaliados.

5.2 **Sistema binário: hidrocarboneto + hidrocarboneto**

Para a estimação dos parâmetros de interação binária foram levantados dados dos sistemas binários para serem usados nos cálculos dos sistemas ternários. A contribuição da interação entre os hidrocarbonetos foi levada em consideração para a verificação do ajuste dos dados experimentais dos sistemas ternários. Geralmente, na literatura o parâmetro de interação binária entre hidrocarbonetos é ignorado devido à similaridade de forma e tamanho das substâncias, por isso os seus valores estimados são próximos de zero. Com base nessa premissa, poderiam apenas ser levados em consideração, para a descrição do comportamento de fases dos sistemas ternários, os parâmetros de interação binária entre CO_2 e os hidrocarbonetos, porque contribuem mais significativamente na descrição do comportamento de fases de sistemas ternários do que os primeiros.

Para os sistemas n-hexano + tetralina e tetralina + n-hexadecano a obtenção do parâmetro de interação binária foi realizada como a seguir:

- sistema n-hexano + tetralina – sem dados experimentais medidos, o parâmetro de interação foi predito por correlações da literatura.
- sistema tetralina + n-hexadecano – com o levantamento de dados experimentais na pressão de 100 mbar o parâmetro de interação binária foi estimado com estes dados (modelados com equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática). Além disso k_{ij} foi, também, predito por correlações da literatura.

5.2.1 n-Hexano + tetralina

Para o sistema n-hexano + tetralina, não foram medidos dados experimentais e a tabela 12 mostra os valores dos parâmetros k_{ij} obtidos por correlações da literatura. Estes parâmetros foram utilizados para a modelagem do sistema ternário CO_2 + n-hexano + tetralina.

Tabela 12 – Valores dos parâmetros de interação obtidos por correlações para o sistema n-hexano + tetralina

Correlações da literatura	k_{ij}
Prausnitz e Chueh, 1968 (*apud* Tang et al., 2005)	0,0004
Nishiumi et al.,1988	0,0075
Gao et al., 1992	0,0039

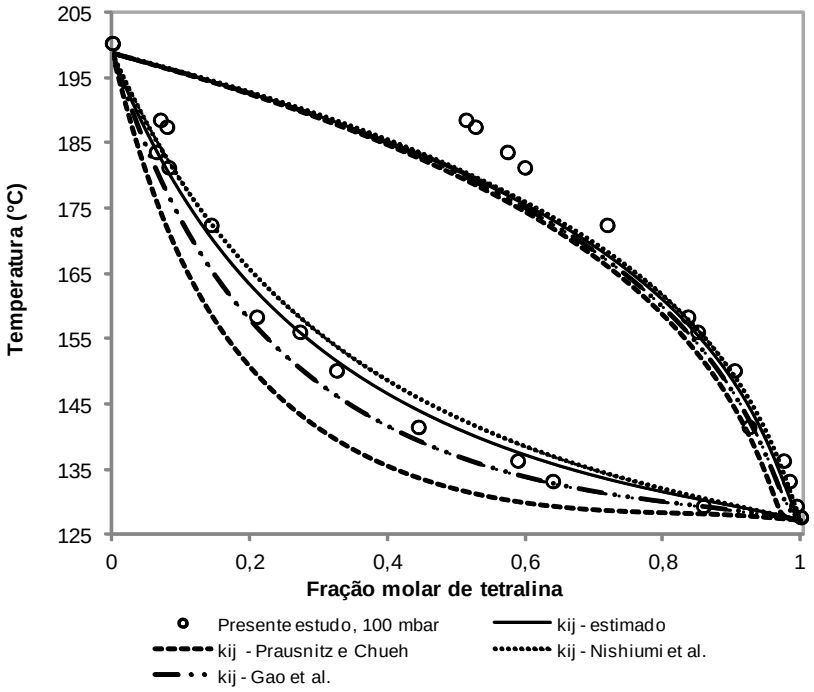
Fonte: O autor, 2015.

5.2.2 Tetralina + n-hexadecano

No sistema tetralina + n-hexadecano foram medidos dados experimentais como citado anteriormente. O gráfico 26 é o diagrama de fases T-x-y a 100 mbar deste sistema e apresenta a modelagem dos dados experimentais, medidos na isóbara de 100 mbar. No gráfico é apresentada a modelagem do sistema com o parâmetro estimado, e com os demais parâmetros de interação binária obtidos pelas correlações de Prausnitz e Chueh (1968 *apud* Tang et al., 2005); Nishiumi et al.,1988 e Gao et al.,(1992). O valor do parâmetro predito pelas correlações foi inserido na regra de mistura quadrática e calculado pela equação de estado de Peng-Robinson. Nenhuma das correlações selecionadas para predizer k_{ij} e nem o parâmetro estimado obteve bom resultados na descrição do comportamento da fase vapor para composições inferiores a 0,7 molar de tetralina, como pode ser verificado na modelagem dos dados no gráfico 26.

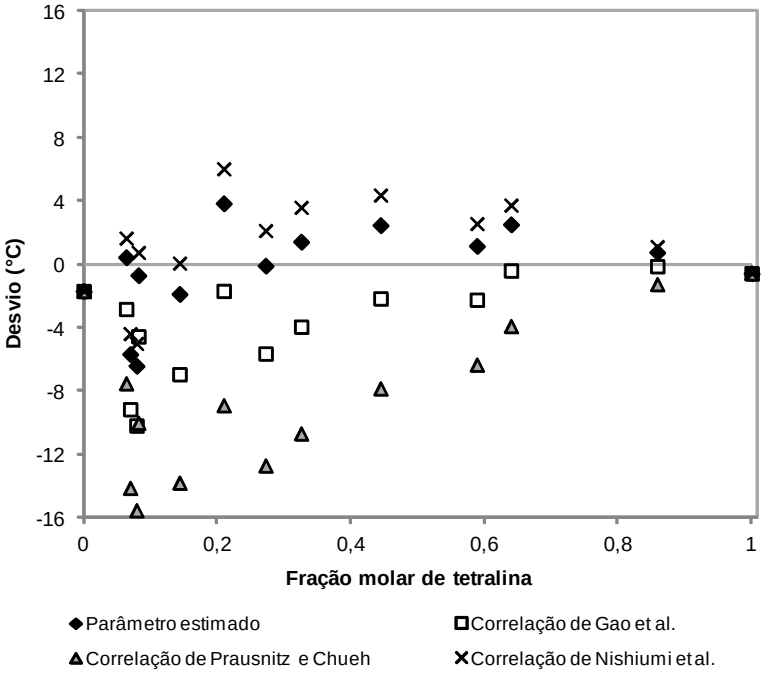
O gráfico 27 mostra os desvios entre a temperatura calculada pelo modelo e a temperatura experimental.

Gráfico 26 – Resultados da modelagem dos dados experimentais para tetralina + n- hexa-decano a 100 mbar



Fonte: O autor, 2015.

Gráfico 27 – Desvios em temperatura para o sistema tetralina + n-hexadecano a 100 mbar



Fonte: O autor, 2015.

O pior resultado dos desvios no gráfico 27 foi com modelagem dos dados utilizando a correlação de Prausnitz e Chueh, com desvios negativo em até 15,5 °C.

Na tabela 13 são apresentados os valores dos parâmetros de interação binária estimados, predito por correlações da literatura e os desvios absolutos médios dos dados. A correlação de Nishiumi et al. (1988) gerou valores de parâmetro de iteração binária e desvio próximos aos obtidos por estimação dos dados experimentais, sendo então este modelo preditivo o de melhor desempenho.

Tabela 13 – Valores dos parâmetros de interação binários e desvios absolutos médios para o sistema tetralina + n-hexadecano

Parâmetro	k_{ij}	$DAM\ (bar)$
Estimado	-0,0241	2,12
Correlações		
Prausnitz e Chueh, 1968 (apud Tang et al., 2005)	0,0288	8,21
Nishiumi et al., 1988	-0,0342	2,69
Gao et al., 1992	$5{,}07 \times 10^{-7}$	3,72

Fonte: O autor, 2015.

A influência dos parâmetros estimado e preditos por correlações da literatura foi verificada no ajuste dos sistemas ternários. O resultado obtido com cada um dos modelos de predição do parâmetro de interação entre hidrocarbonetos para a descrição do comportamento de fases dos sistemas ternários está descrito no próximo tópico. Os resultados dos cálculos deste sistema estão tabelados no apêndice B.

5.3 **Sistema ternário: CO_2 + hidrocarbonetos**

Para os cálculos de equilíbrio de fases dos sistemas ternários foi implementada uma rotina de cálculo no programa Matlab®. Nesta rotina de cálculo, tanto os parâmetros de interação binária estimados dos sistemas com hidrocarbonetos e CO_2 quanto os parâmetros preditos por correlações da literatura para os sistemas binários entre hidrocarbonetos foram alimentados nessa rotina.

Para o sistema binário n-hexano + tetralina o parâmetro de interação k_{ij} foi somente obtido por correlações da literatura. Já para o sistema tetralina + n-hexadecano o parâmetro de interação binária foi estimado e obtido por correlações, citadas no tópico anterior. Os procedimentos adotados nos cálculos dos sistemas ternários foram:

(i) modelagem dos dados apenas com os parâmetros de interação binária estimados dos sistemas CO_2 + hidrocarbonetos (k_{ij}, l_{ij}) e o parâmetro de interação binária entre os sistemas hidrocarboneto + hidrocarboneto iguais a zero ($k_{ij} = 0$);

(ii) modelagem dos dados com os parâmetros de interação binária estimados dos sistemas CO_2 + hidrocarbonetos (k_{ij}, l_{ij}) mais o parâmetro de interação binária estimado ($k_{ij} \neq 0$) do sistema hidrocarboneto + hidrocarboneto;

(iii) modelagem dos dados com os parâmetros de interação binária estimados dos sistemas CO_2 + hidrocarbonetos (k_{ij}, l_{ij}) mais o parâmetro de interação binária predito por correlações da literatura ($k_{ij} \neq 0$) do sistema hidrocarboneto + hidrocarboneto.

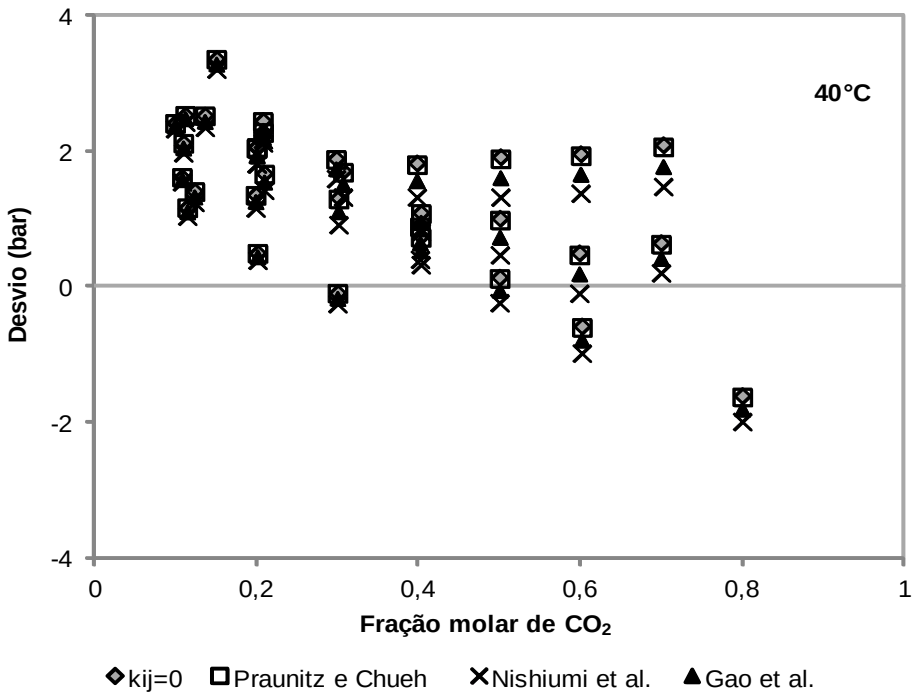
Os resultados da modelagem dos dados experimentais dos sistemas ternários são apresentados em gráficos de desvios entre a pressão calculada pelo modelo e a pressão experimental.

5.3.1 CO_2 + n-hexano + tetralina

Para o sistema ternário CO_2 + n-hexano + tetralina os procedimentos de cálculo adotados foram dos itens (i) e (iii).

O gráfico 28 mostra os desvios pontuais entre a pressão calculada pela equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática a 40°C. Pode-se observar que as pressões experimentais apresentaram valores menores que as pressões calculadas, logo em sua grande maioria os desvios são positivos.

Gráfico 28 – Desvios em pressão para o sistema CO_2 + n-hexano + tetralina a 40°C

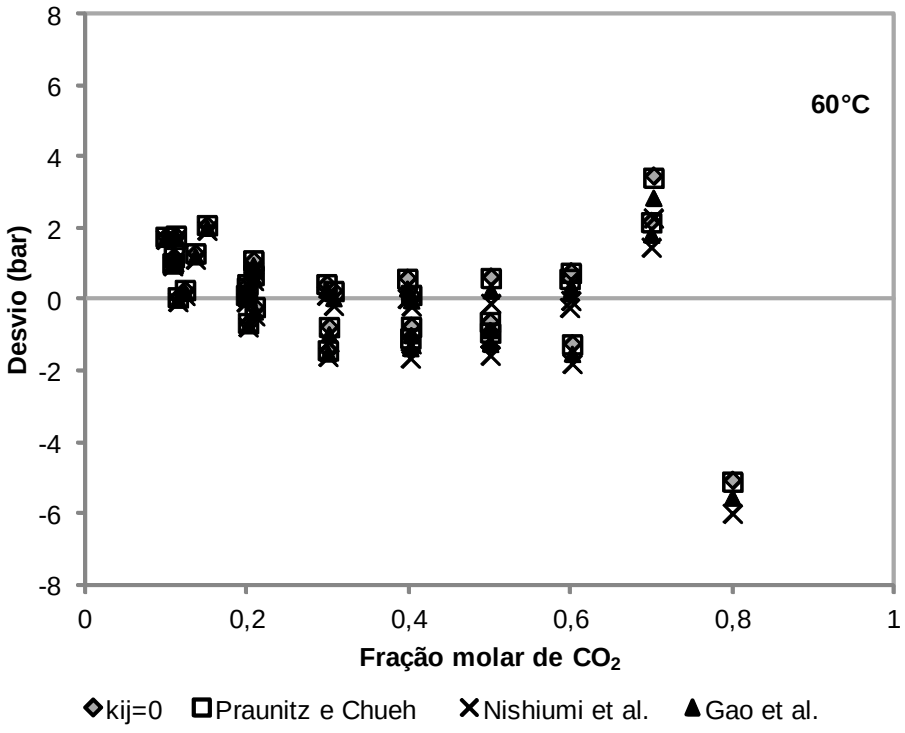


Fonte: O autor, 2015.

No gráfico 28 pouca diferença é observada entre as modelagens dos dados utilizando o parâmetro de interação binária entre os hidrocarbonetos iguais a zero ($k_{ij} = 0$) e as dos parâmetros obtidos através por correlações da literatura. O menor desvio absoluto médio apresentado foi para a correlação de Nishiumi et al. (1988). A maioria dos desvios é positiva, apresentando valores negativos para maiores concentrações de CO_2.

Assim como explicado no gráfico 28, no gráfico 29 o procedimento de cálculo utilizado foi o mesmo. A 60°C há maior distribuição dos desvios positivos e negativos, porém o gráfico apresenta um perfil parabólico da distribuição dos dados. Praticamente não há diferença significativa entre as modelagens com as diferentes opções de parâmetros binários para os hidrocarbonetos. Isso pode ser observado na tabela 14.

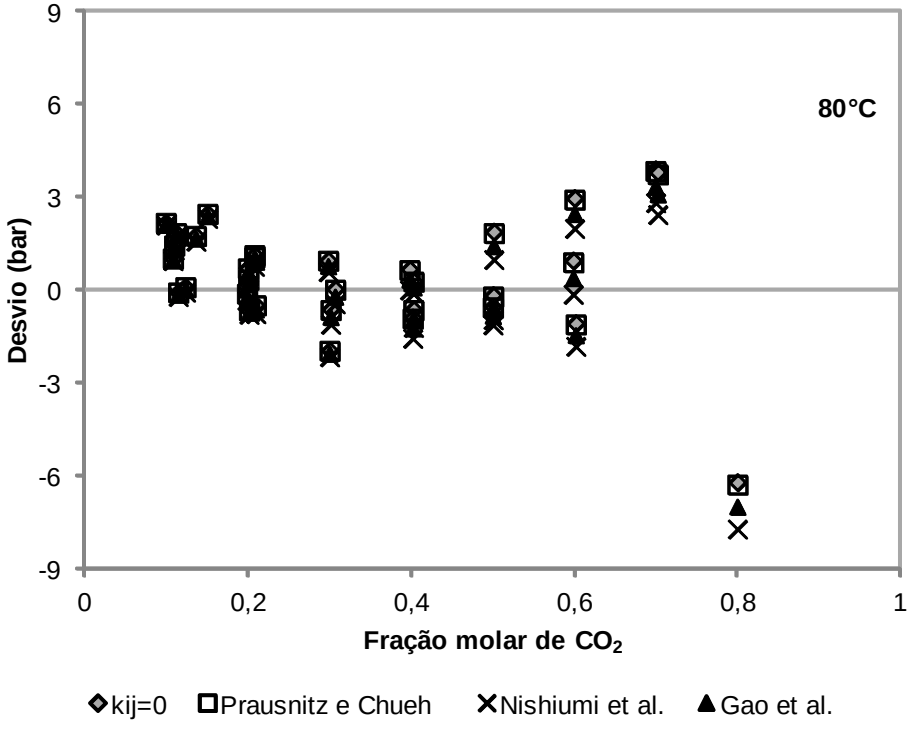
Gráfico 29 – Desvios em pressão para o sistema CO_2 + n-hexano + tetralina a 60°C



Fonte:O autor, 2015.

No gráfico de 30 os desvios a 80°C apresenta o mesmo perfil parabólico que o gráfico de 60°C, com maiores desvios negativos para a composição molar 0,7995 de CO_2. Não há diferença significativa entre as modelagens para k_{ij}. Os valores dos desvios são praticamente iguais.

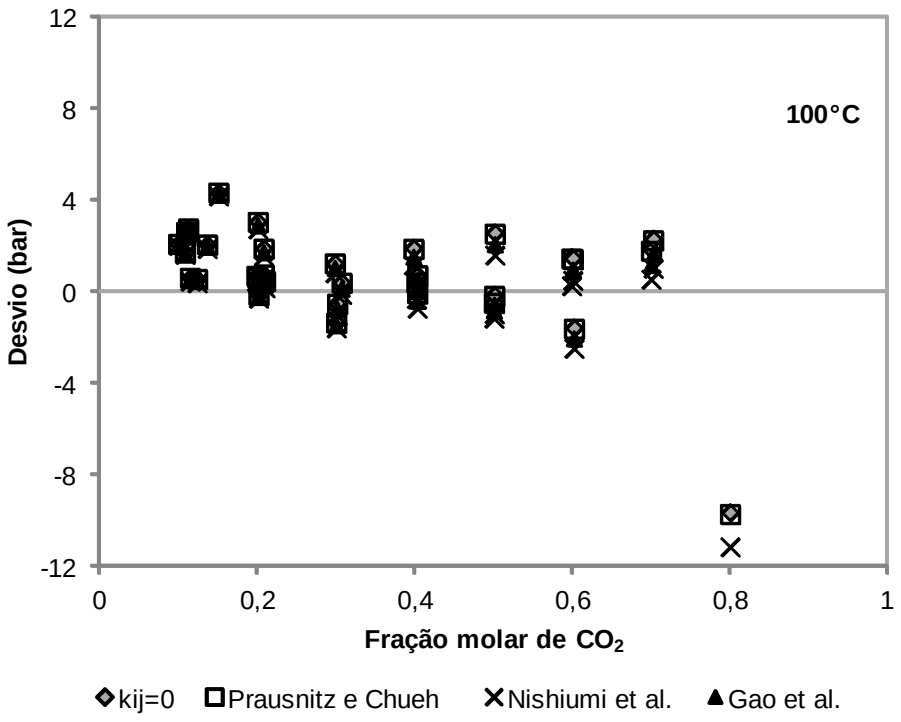
Gráfico 30 – Desvios em pressão para o sistema CO_2 + n-hexano + tetralina a 80°C



Fonte: O autor, 2015.

O gráfico 31 apresenta, analogamente, perfil de uma reta com coeficiente angular negativo. Observa-se que os desvios negativos aumentam com o aumento da composição de CO_2 na mistura ternária, ou seja, as pressões calculadas pelo modelo são menores que as experimentais, ou seja, o modelo se afasta da descrição do comportamento (real) dos dados experimentais com o aumento da composição de CO_2 para todos os procedimentos de cálculo adotados. A modelagem realizada com $k_{ij} = 0$ e os k_{ij} preditos pelas correlações de Prausnitz e Chueh (1968) e Gao et al.(1992) apresentaram os mesmos desvios absolutos médios.

Gráfico 31 – Desvios em pressão para o sistema CO_2 + n-hexano + tetralina a 100°C



Fonte: O autor, 2015.

A tabela 14 apresenta os valores dos desvios absolutos médios para todas as temperaturas avaliadas nos procedimentos de cálculo utilizando k_{ij} igual a zero e para os obtidos pelas correlações de Prausnitz e Chueh (1968), Nishiumi et al. (1988) e Gao et al. (1992).

Tabela 14 – Desvios absolutos médios para o sistema CO_2 + n-hexano + tetralina

	$DAM\ (bar)$			
$T(°C)$	k_{ij}=0	k_{ij}[(a)]	k_{ij}[(b)]	k_{ij}[(c)]
40	1,55	1,54	1,32	1,42
60	1,07	1,06	1,01	1,01
80	1,34	1,34	1,30	1,31
100	1,65	1,64	1,49	1,55

[(a)]Prausnitz e Chueh, 1968; [(b)]Nishiumi et al., 1988; [(c)]Gao et al., 1992

Fonte: O autor, 2015.

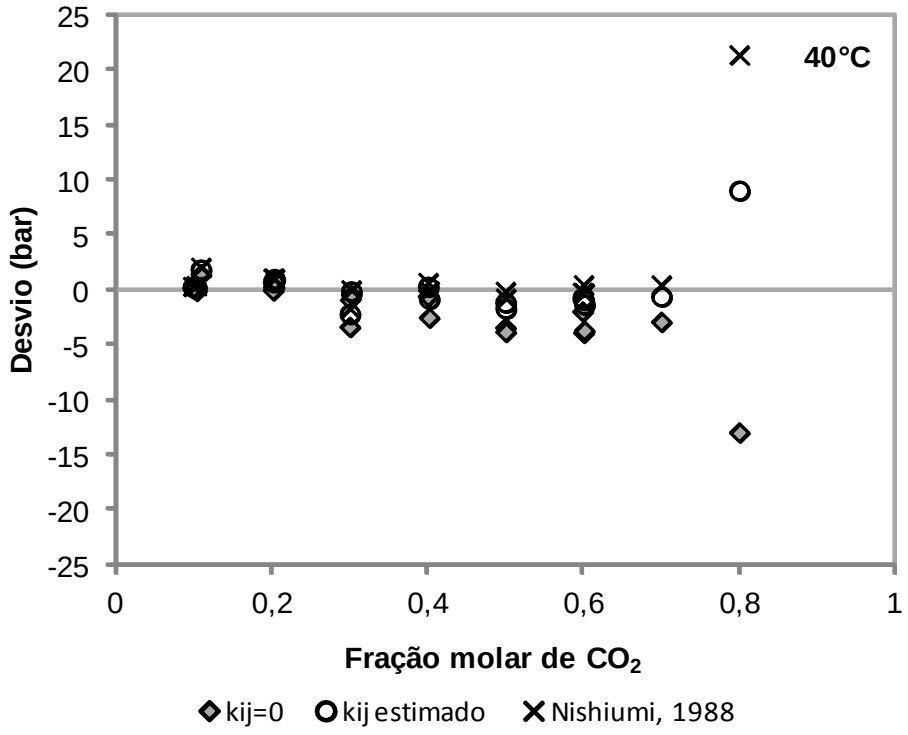
Os melhores resultados observados na descrição do comportamento do sistema CO_2 + n-hexano + tetralina foi a correlação de Nishiumi et al. (1988), onde em todas das temperaturas observadas obteve-se os menores desvios. As maiores diferenças entre os desvios absoluto médio das correlações e aqueles pra o $k_{ij} = 0$, na mesma temperatura, são de 0,23 a 40°C, 0,06 a 60°C, e 0,04 a 100°C., ou seja, para este sistema ternário não houve diferença significativa dos procedimentos de cálculo adotados utilizando a equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática com diferentes opções de k_{ij}.

5.3.2 CO_2 + tetralina + n-hexadecano

Para o sistema ternário CO_2 + tetralina + n-hexadecano os procedimentos de cálculo adotados foram dos itens (i), (ii) e (iii) descritos no tópico 5.3 deste capítulo. Os cálculos foram realizados com o parâmetro de interação do sistema binário tetralina + n-hexadecano k_{ij}= 0 e estimado a partir de dados experimentais utilizando a equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática além dos parâmetros de interação binária estimados dos sistemas CO_2 + hidrocarbonetos (k_{ij}, l_{ij}). Apenas o parâmetro obtido pela correlação de Nishiumi et al. (1988) foi utilizado para a predição do comportamento de fases deste sistema ternário, pois esta correlação apresentou o menor desvio absoluto médio para o sistema binário tetralina + n-hexadecano, conforme observado na tabela 13.

Neste sistema ternário os resultados dos desvios em pressão da modelagem dos dados calculados em relação aos experimentais são apresentados nos gráficos 32 a 35

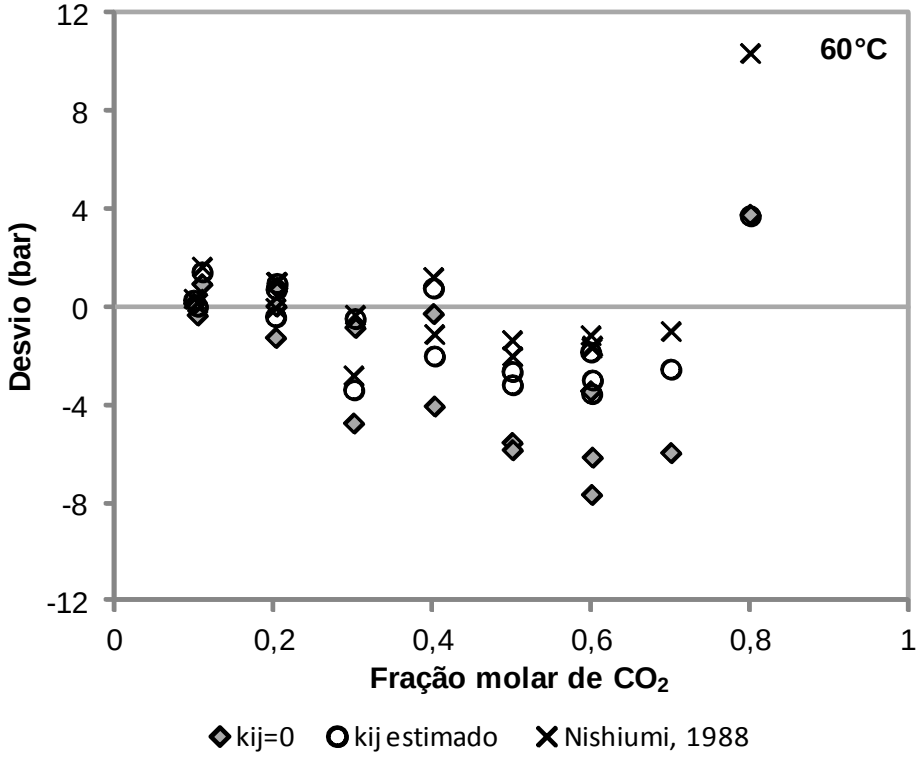
Gráfico 32 – Desvios em pressão para o sistema CO_2 + tetralina + n-hexadecano a 40°C



Fonte: O autor, 2015.

No gráfico 32 observa-se que a diferença entre as modelagens dos dados utilizando o parâmetro de interação binária entre os hidrocarbonetos zero ($k_{ij} = 0$) e o estimado ($k_{ij} \neq 0$) apresentam desvios entre $\pm$ 12 bar. O menor desvio observado foi para a modelagem que utilizou o parâmetro predito pela correlação de Nishiumi et al. (1988). O modelo de Peng-Robinson utilizando k_{ij} predito pela correlação de Nishiumi et al. descreve melhor o comportamento do sistema ternário CO_2 + tetralina + n-hexadecano a 40°C para frações molares de CO_2 até 0,7, apresentando maior desvio negativo de 1,7 bar e maior desvio positivo de 1,1 bar. Entretanto o menor desvio absoluto médio é para k_{ij} estimado como pode ser observado na tabela 15, devido aos desvios na composição de CO_2 de cerca de 0,8 molar terem sido muito altos

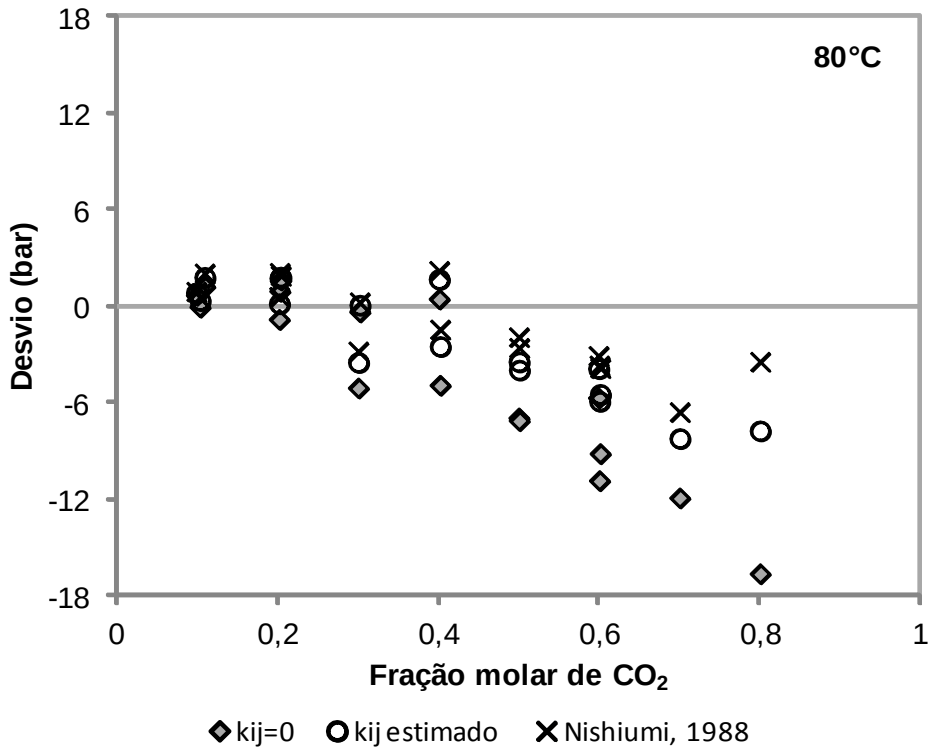
Gráfico 33 – Desvios em pressão para o sistema CO_2 + tetralina + n-hexadecano a 60°C



Fonte: O autor, 2015.

No gráfico 33 observa-se que as pressões experimentais são maiores que as calculadas pelo modelo para a maioria dos dados a 60°C. Isso significa que o modelo erra para menos nos três procedimentos de cálculo adotados. O menor desvio absoluto médio também é para a modelagem dos dados utilizando k_{ij} predito pela correlação de Nishiumi et al. (1988).

Gráfico 34 – Desvios em pressão para o sistema CO_2 + tetralina + n-hexadecano a 80°C

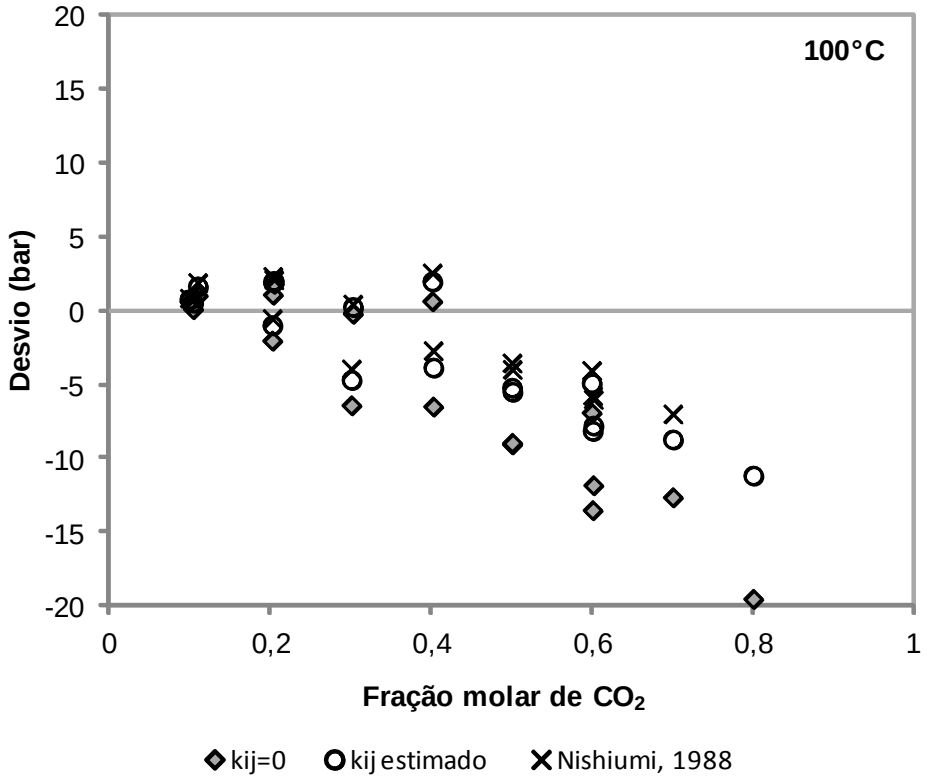


Fonte: O autor, 2015.

No gráfico 34 as pressões experimentais são maiores que as calculadas pelo modelo a 80°C. Os maiores desvios são observados com o aumento da composição de CO_2. O menor desvio absoluto médio também é para a modelagem dos dados utilizando k_{ij} predito pela correlação de Nishiumi et al. (1988). Assim como nas temperaturas de 60° e 80°C.

O gráfico 35 apresenta em sua grande maioria desvios negativos, sendo a modelagem dos dados utilizando o parâmetro de interação entre os hidrocarbonetos tetralina + n-hexadecano ($k_{ij} = 0$) a com os maiores desvios observados.

Gráfico 35 – Desvios em pressão para o sistema CO_2 + tetralina + n- hexadecano a 100°C



Fonte: O autor, 2015.

A tabela 15 apresenta os desvios absolutos médios para todas as temperaturas medidas em todos os procedimentos de cálculo utilizando o k_{ij} igual a zero, estimado e obtidos pela correlação de Nishiumi et al. (1988).Os menores desvios absolutos médios foram obtidos com o parâmetro de interação k_{ij} predito pela correlação de Nishiumi et al. (1988) nas temperaturas de 60°, 80° e 100°C, exceto a 40°C, temperatura na qual o desvio em fração de CO_2 próxima a 0,8 foi determinante para o cálculo do desvio médio, com esse ponto levando a desvio especificamente alto para todas as opções testadas.

Tabela 15 – Desvios absolutos médios para o sistema CO_2 + tetralina + n-hexadecano

	$DAM\ (bar)$		
$T(°C)$	k_{ij}=0	k_{ij}[(a)]	k_{ij}[(b)]
40	2,48	1,40	1,89
60	3,03	1,81	1,69
80	4,96	3,12	2,35
100	6,04	4,12	3,27

[(a)]Estimado; [(b)]Nishiumi et al., 1988

Fonte: O autor, 2015.

Os desvios observados para o sistema CO_2 + tetralina + n-hexadecano foram, em sua grande maioria, negativos em oposição ao sistema CO_2 + n-hexano + tetralina em que a maioria dos desvios observados foram positivos. O modelo utilizado não prevê o ponto de bolha dos sistemas ternários a partir dos sistemas binários com desvios compatíveis com a incerteza experimental. O modelo tende a errar mais em altas temperaturas e elevadas composições de CO_2.

A modelagem dos dados dos sistemas binários entre hidrocarbonetos e CO_2 levou a desvios compatíveis com as incertezas experimentais. Desvios maiores foram obtidos para o binário CO_2 + tetralina. Entretanto, os desvios para os sistemas ternários nas mesmas temperaturas e composições não seguiram um padrão entre si, indicando que o erro de modelagem relativo ao par CO_2/tetralina não pode ser o único responsável pelos desvios nos ternários, já que os mesmos não apresentaram a mesma tendência. Assim, conclui-se ainda que o modelo Peng-Robinson com regra de mistura clássica não é capaz de representar de forma exata pressões de bolha desses sistemas ternários a partir de parâmetros obtidos dos sistemas binários.

Os resultados de pressão calculada pelo modelo e os desvios absoluto e relativo médios em relação aos dados experimentais para cada temperatura avaliada dos sistemas ternários estão disponíveis no apêndice B.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Em relação aos objetivos gerais e específicos desta dissertação conclui-se que o objetivo principal de levantar dados de equilíbrio de fases de sistemas envolvendo CO_2 e os hidrocarbonetos n-hexano, n-hexadecano e tetralina foi alcançado. Novos dados foram obtidos, principalmente para os sistemas ternários avaliados os quais não foram encontrados dados na literatura para nenhuma composição ou temperatura.

O procedimento experimental de dados de equilíbrio de fases envolvendo CO_2 e hidrocarbonetos à alta pressão, em célula de equilíbrio, foi avaliado pelos desvios entre a pressão calculada pelo ajuste de um polinômio com os dados da literatura de cada autor e a pressão experimental. Desvios em relação à média também foram realizados obtendo-se resultados dentro da faixa dos dados da literatura. Os sistemas binários do presente estudo apresentaram na maioria dos dados desvios sistemáticos entre diferentes autores da literatura, estabelecendo-se como 5 bar o afastamento máximo tolerável entre pressões de bolha, com flutuação típica dos dados da literatura de 0,4 bar. Com base neste procedimento adotado o aparato experimental para o método sintético estático foi validado para a realização dos experimentos com os demais sistemas, uma vez que os dados obtidos nessa dissertação se afastaram de dados interpolados da literatura até o limite de pressão estabelecido, e de forma não sistemática.

A avaliação do procedimento experimental a baixa pressão foi realizada com sistema etanol + água em ebuliômetro Fischer na pressão de 1013,25 mbar utilizando-se os resultados de Magalhães (2014) no mesmo equipamento e com o mesmo procedimento. A flutuação típica entre as temperaturas apresentadas na literatura foi de 0,4 °C, e diferenças de até 1,6 °C foram encontradas. O aparato foi validado para a realização do experimento a baixa pressão para o sistema tetralina + n-hexadecano com desvios entre as temperaturas de saturação dos componentes puros e dos dados de referência inferiores a 0,4 °C.

Os resultados experimentais dos os sistemas binários e ternários envolvendo CO_2 mostraram que com a elevação da temperatura, para uma mesma a composição de CO_2, maior é a pressão de bolha observada. E para uma mesma

isoterma a pressão de bolha aumenta conforme aumenta a composição de CO_2 na mistura.

Os resultados da modelagem, a alta pressão, dos dados para os sistemas binários envolvendo CO_2 mostraram que a equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática ajustou bem os dados experimentais nas temperaturas avaliadas. com erros de modelagem compatíveis com a incerteza experimental. Os desvios foram maiores para o sistema CO_2 + tetralina. Nos sistemas binários CO_2 + tetralina e CO_2 + n-hexadecano ambos na temperatura de 40°C, os resultados da modelagem mostraram a presença de duas regiões bifásicas, LL (líquido-líquido) e LV (líquido-vapor) no diagrama de fases P-x-y.

Para o sistema n-hexano + tetralina, o parâmetro k_{ij} foi predito por correlações da literatura utilizando as propriedades críticas das substâncias. Os valores dos parâmetros encontrados foram próximos de zero. Para o sistema tetralina + n-hexadecano o parâmetro k_{ij} foi estimado a partir de dados experimentais e predito por 3 correlações da literatura. O menor desvio em pressão foi encontrado para k_{ij} estimado, sendo tal desvio próximo ao obtido com o modelo de Nishiumi et al. (1988). Os valores dos parâmetros calculados por correlações da literatura para os sistemas entre hidrocarbonetos são bem mais próximos de zero que os valores dos parâmetros estimados a partir de dados experimentais a alta pressão com CO_2. Estes parâmetros foram usados para avaliar o comportamento de fases dos sistemas ternários.

Por fim os parâmetros de interação binários estimados a partir da modelagem dos sistemas binários e os obtidos por correlações da literatura foram utilizados para avaliar o comportamento de fases dos seus respectivos sistemas ternários. Tanto os parâmetros estimados quanto os obtidos por correlação não conseguiram descrever com exatidão o comportamento de fases dos sistemas ternários. Foram encontradas, em elevadas composições de CO_2 e altas temperaturas, altos desvios em pressão principalmente para o sistema ternário CO_2 + tetralina + n-hexadecano

A modelagem dos dados dos sistemas binários entre hidrocarbonetos e CO_2 levou a desvios compatíveis com as incertezas experimentais. Desvios maiores foram obtidos para o binário CO_2 + tetralina. Entretanto, os desvios para os sistemas ternários nas mesmas temperaturas e composições não seguiram um padrão entre

si, indicando que o erro de modelagem relativo ao par CO_2/tetralina não pode ser o único responsável pelos desvios nos ternários, já que os mesmos não apresentaram a mesma tendência. Assim, conclui-se ainda que o modelo Peng-Robinson com regra de mistura clássica não é capaz de representar de forma exata pressões de bolha desses sistemas ternários a partir de parâmetros obtidos para os sistemas binários.

Os resultados calculados para o sistema CO_2+tetralina+n-hexadecano em geral foram melhores com o modelo preditivo para o parâmetro de interação binária tetralina+n-hexadecano, sendo melhores do que os obtidos com o parâmetro que correlacionou dados experimentais, o que seria contra-intuitivo, se não houve provável compensação de erros devido à falta de exatidão na previsão de propriedades de ternários a partir das propriedades de binários.

Em todas as temperaturas avaliadas para os sistemas ternários, os dados medidos são inéditos. Existe uma grande lacuna, na literatura, para sistemas ternários e multicomponentes que apresentam alta não idealidade.

Com base nas conclusões são apresentadas algumas sugestões trabalhos futuros:

1) Levantar dados de equilíbrio das misturas não contemplados neste trabalho como o sistema binário n-hexano + n-hexadecano e do sistemas ternários CO_2 + n-hexano + n-hexadecano, que também não foram encontrados na literatura.

2) Ajustar os dados experimentais com outras equações de estado e/ou outras regras de misturas e comparar com a equação de estado de Peng-Robinson apresentando os desvios encontrados entres os modelos.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Físico-Química, V. 1*, 8. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2008

CHAROENSOMBUT-AMON,T.; RAYMOND J. MARTIN; RIKI KOBAYASHI; Application of a generalized multi-property apparatus to measure phase equilibrium and vapor phase densities of supercritical carbon dioxide in n-hexadecane system up to 26 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, Amsterdam – Netherlands, v.31, p. 89-104, 1986.

CHOI, E.J.; YEO, S.D. Critical Properties for Carbon Dioxide + n-Alkane Mixtures Using a Variable-Volume View Cell. *Journal of Chemical and Engineering Data,* V. 43, n. 5, p. 714-716, 1998.

CHOU, F. G.; FORBERT, R.R.; PRAUSNITZ, J. M. High-Pressure vapor-liquid equilibria for CO_2/n-decane, CO_2/tetralin, and CO_2/n-decane/tetralin at 71.1 and 104.4°C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 35, n. 1, p. 26-29, 1990.

COSTA, G.M.N. et al. Modeling high pressure vapor–liquid equilibrium of ternary systems containing supercritical CO_2 and mixed organic solvents using Peng–Robinson equation of state. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 93, p. 82-90, 2014.

DEITERS, U. K.; SCHNEIDER, G.M. High pressure phase equilibria: experimental methods. *Fluid Phase Equilibria,* Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam - The Netherlands, v. 29, p. 145-160, 1986.

DIPPR Information and Data Evaluation Manager. *DIADEM Public Version* 1.2 Copyright BYU-TPL, 2000.

ENERGIA E TECNOLOGIA. 2014. Fontes de energia. Pré-sal. Petrobrás. Disponível em:<http://www.petrobras.com/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/pre-sal/>.Acesso em: 9 jul.2014.

FERNANDES, A.N.; PIZZO, S.M.; MORAES JR., D. *Termodinâmica Química*, 1ed.URC. Disponível em: <http://www.eq.ufc.br/MD_Termodinamica.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2013.

GAO, G. et al. A simple correlation to evaluate binary interaction parameters of the Peng-Robinson equation of state: binary light hydrocarbon systems*. Fluid Phase Equilibria,* Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, v. 74, p. 85-93, 1992.

GMEHLING, J., KOLBE, B., KLEIBER, M., RAREY, J., *Chemical Termodynamics for Process Simulation.* 1. ed. Germany, Wiley-VCH Verlag & Co., 2012.

I-FISCHER ENGINEERING GMBH. *Equilibrium Apparatus*. VLE 602. Operation Manual. Dachdeckerstr.1 D-97297 Waldbüttelbrunn Germany. i-Fischer Engineering GmbH, 2010.

INOMATA, H. et al. Measurement of vapor-liquid equilibria at elevated temperature and pressures using a flow type apparatus. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 19, n. 5, p. 386-391, 1986.

INOMATA, H; ARAI, K.; SAITO, S. Measurement of vapor-liquid equilibria at elevated temperature and pressures using a flow type apparatus. *Fluid Phase equilibria*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - The Netherlands, v. 29, p. 225-232, 1986.

JAUBERT, J. N.; MUTELET, F. VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*. v. 224, p. 285-304, 2004.

JAUBERT, J. N. et al. Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent kij calculated through a group contribution method) to systems containing aromatic compounds. *Fluid Phase Equilibria*, v. 237, p. 193-211, 2005.

KAMINISHI, G.; YOKOYAMA, C.; TAKASHI, S. Vapor pressure of binary mixtures of cabon dioxide with benzene, n-hexane and cyclohexane up to 7 MPa. *Fluid Phase Equilibria*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, n. 34, p. 83-99, 1987.

KIM, C. H. et al. High-pressure Binary Phase Equilibria of Aromatic Hydrocarbons with CO_2 and C_2H_6. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 34, n. 4, p. 391-395, 1989.

KOJIMA K., TOCHIGI K., SEKI H., WATASE K., KAGAKU KOGAKU, 32, p 149-153, 1968 apud GMEHLING, J., KOLBE, B., KLEIBER, M., RAREY, J., *Chemical Termodynamics for Process Simulation*. 1ª ed. Germany, Wiley-VCH Verlag & Co., 2012.

KORETSKY, M. D. *Engineering and Chemical Thermodynamics*. 2. ed. NJ:John Wiley & Sons, Inc., 2013.

LAY, E. N.; TAGHIKHANI, V.; GHOTBI, C. Measurement and Correlation of CO2Solubility in the Systems of CO2+Toluene, CO2+Benzene, and CO2+n-Hexane at Near-Critical and Supercritical Conditions. *Journal of Chemical and Engineering Data,* v. 51, n. 6, p. 2197-2200, 2006.

LAY, N. E. Measurement and Correlation of Bubble Point Pressure in (CO_2 + C_6H_6), (CO_2 +$CH_3C_6H_5$), (CO_2 + C_6H_{14}), and (CO_2 + C_7H_{16}) at Temperatures from (293.15 to 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data, V.* 55, n. 1, p. 223-227. 2010.

LEE, C.H. et al. Vapor-Liquid Equilibria in the Systems of n-Decane/Tetralin,

n-Hexadecane/Tetralin, n-Decane/l-Methylnaphthalene, and 1-Methyl-naphthalene/Tetralin. *Journal of Chemlcal and Englneerlng Data,* v.31, n. 2, p. 183-186, 1992.

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

MAGALHÃES, P. S. *Estudo da reação de transesterificação enzimática do óleo de palma e do comportamento das fases envolvidas*. 2014. 174 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MEHL, A. *Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO_2 supercrítico.* 2009. 210 f.Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MUKHOPADYAY, M.; DE, S. K. Fluid Phase Behavior of Close Molecular Weight Fine Chemicals with Supercritical Carbon Dioxide*. Journal of Chemical and Engineering Data,* v. 40, n. 4, p. 909-913, 1995.

NIEUWOUDT, M.; RAND, M. Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 22, p. 185–199, 2002.

NISHIUMI, H.; ARAI, T.; TAKEUCHI, K. Generalization of the binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state by component family. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam-Printed in The Netherlands, v. 42, p. 43-62, 1988.

NODA, K.; OHASHI, M.; ISHIDA, K. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for n-Hexane-Ciclohexane-Tetralin System. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 32, n.2, p. 136-137, 1987.

OHGAKI, K.; KATAYAMA,T. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Systems Ethyl Ether-Carbon Dioxide and Methyl Acetate-Carbon Dioxide at High Pressures *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 20, n.3, p. 264-267, Feb.1975.

_____. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems Containing Carbon Dioxide at High Pressures: Methanol-Carbon Dioxide, n-Hexane-Carbon Dioxide, and Benzene-Carbon Dioxide Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 21, n.1, p. 53-55, June1976.

PAREDES, M.L.L. et al. Densities, Sound Velocities, and Refractive Indexes of Tetralin + n-Hexadecane at (293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15, and 343.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data,* v. 56, p. 4076–4082, 2011.

_____. Thermodynamic modeling and experimental speeds of sound, densities, and refractive indexes of (tetralin +n-dodecane). *J. Chem. Thermodynamics*, v. 54, p. 377-384, 2012.

PENG,D.Y., ROBINSON, D.B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem*, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.

PRAUSNITZ, J. M., CHUEH, P. L*. Computer Calculations for High Pressure Vapor-Liquid Equilibria*,(*Prentice-Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences).* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1968.

ROCHA, I.C.C. et al. Effect of water content on the equilibrium pressure of (carbondioxide + decane and + decalin) from T = (313.15 to 333.15) K. *J. Chem. Thermodynamics*, v.65, p.11-17, May, 2013.

RINCÓN, R. E.; TREJO, A. Solubility of n-octadecane in supercritical carbon dioxide at 310, 313, 333, and 353 K, in the range 10–20 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 185, p. 231-239, 2001.

SEBASTIAN, H.M. et al. Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Mixtures of Carbon Dioxide + n-Decane and Carbon Dioxide + n-Hexadecane. *Journal of Chemical and Engineering Data,* v. 25, n. 2, p. 138-140, 1980.

_____. Gas-Liquid equilibria in mixtures of carbon dioxide and tetralin at elevated temperatures. *Fluid Phase Equilibria,* Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - The Netherlands, v. 4, p. 257-260, 1980.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

TANAKA, H.; YAMAKI, Y.; KATO, M. Solubility of Carbon Dioxide in Pentadecane, Hexadecane, and Pentadecane + Hexadecane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 38, n. 3, p. 386-388, 1993.

TANG, H.;KITAGAWA, K. Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization. *Chemical Engineering Journal,* n.106, p. 261–267, 2005.

THOMAS, J.E.*Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

TSUJI, T. et al. Measurements of bubble point pressure for CO_2+decane and CO_2+lubricating oil*. Fluid Phase Equilibria*, v. 219, p. 87–92, 2004.

VIEIRA DE MELO, S. A. B. *Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja Usando CO_2 Supercrítico*. 1997. 246 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

VITU, S.; JAUBERT, J. N.; MUTELET, F. Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent kij calculated through a group contribution method) to systems containing naphtenic compounds. *Fluid Phase Equilibria*, v. 243, p. 9-28, 2006.

VITU, S. et al. Bubble and Dew Points of Carbon Dioxide + a Five-Component Synthetic Mixture: Experimental Data and Modeling with the PPR78 Model. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 52, n. 5, p. 1851-1855, 2007.

WAGNER, Z.; WICHTERLE, I. High-Pressure vapor-liquid equilibrium in systems containing carbon dioxide, 1-hexene, and n-hexane. *Fluid Phase Equilibria*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, n. 33, p. 109-123, 1987.

WALTHER, D.; MAURER, G. High-pressure Vapor-Liquid Equilibria for CO_2 + Benzonitrile, CO_2 + Benzyl Alcohol, CO_2 + 2-tert-Butylphenol, CO_2 + Methoxybenzene, and CO_2+ 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 20 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data,* v. 38, n. 2, p. 247-249, 1993.

ZAMUDIO, M.; SCHWARZ, C. E.; KNOETZE, J. H. Phase equilibria of branched isomers of C_{10}-alcohols and C_{10}-alkanes in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids,* v. 50, p. 14-26, 2011.

APÊNDICE A – Resultados dos cálculos dos desvios da avaliação experimental

Os resultados da pressão calculada pelo ajuste polinomial dos dados da literatura e do presente estudo discutidos no capítulo 4 são reportados neste apêndice.

a) Desvios do sistema CO_2 (1) + n-hexano (2) a 40°C

Tabela A.1 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados do presente estudo, 2015

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 2° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,2007	17,1	17,14	$2,0 \times 10^{-3}$
0,3979	33,9	33,90	$5,0 \times 10^{-3}$
0,5990	49,3	49,30	$5,0 \times 10^{-3}$
0,7998	63,0	63,00	$2,0 \times 10^{-3}$
		Média	**$3,0 \times 10^{-3}$**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.2 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados de Ohgaki e Katayama,1976

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 6° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,0653	6,320	6,26	0,06
0,1281	11,763	11,94	0,18
0,2439	20,720	20,46	0,26
0,3651	29,918	30,07	0,15
0,4856	39,667	39,95	0,29
0,5671	46,420	45,95	0,47
0,7056	54,446	54,66	0,22
0,8022	61,433	61,51	0,08
0,8587	67,371	67,18	0,19
0,9240	76,574	76,63	0,06
		Média	**0,19**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.3 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados de Li et al.,1981

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 6° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,0800	7,79	7,78	0,01
0,1700	16,55	16,64	0,09
0,2520	24,41	24,21	0,20
0,3560	33,10	33,34	0,25
0,4500	41,37	41,18	0,19
0,5740	50,54	50,64	0,10
0,6870	58,19	58,13	0,07
0,8290	67,09	67,19	0,10
0,8820	71,64	71,51	0,13
0,9150	74,81	74,86	0,05
		Média	**0,12**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.4 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados de Wagner e Wichterle, 1987

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 6° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,21680	20,84	20,84	0,00
0,33220	30,40	30,43	0,03
0,44460	40,52	40,46	0,06
0,58090	50,66	50,77	0,11
0,71800	60,69	60,55	0,14
0,84570	69,11	69,30	0,19
0,89280	72,89	72,84	0,05
0,92520	75,94	75,75	0,19
0,94240	77,50	77,58	0,08
0,95200	78,66	78,71	0,05
		Média	**0,09**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.5 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados de Lay, 2010

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 3° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,5030	43,5	43,43	0,07
0,6100	52,1	52,38	0,28
0,7080	58,9	58,47	0,43
0,8100	64,5	64,79	0,29
0,9100	73,1	73,03	0,07
		Média	**0,23**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.6 – Desvios em relação à media dos polinômios ajustados dos dados da literatura a 40°C

x_1	p^{exp} (bar)	(a) p^{cal} (bar)	(b) p^{cal} (bar)	(c) p^{cal} (bar)	(d p^{cal} (bar)	$p^{cal\ media}$	$p^{cal\ máx} - p^{cal\ média}$	$p^{cal\ mín} - p^{cal\ média}$
0,0653	6,32	6,26				6,26	0,00	0,00
0,0800	7,79	7,76	7,78			7,77	0,01	-0,01
0,1281	16,55	11,94	12,60			12,27	0,33	-0,33
0,1700	11,76	15,09	16,64			15,87	0,77	-0,77
0,2007	17,10	17,31	19,52			18,41	1,11	-1,11
0,2168	20,84	18,47	21,01	20,84		20,11	0,90	-1,63
0,2439	20,72	20,46	23,48	22,56		22,17	1,31	-1,71
0,2520	24,41	21,07	24,21	23,18		22,82	1,39	-1,75
0,3322	30,40	27,36	31,29	30,43		29,69	1,60	-2,34
0,3560	33,10	29,31	33,34	32,67		31,78	1,57	-2,46
0,3651	29,92	30,07	34,12	33,52		32,57	1,55	-2,50
0,3979	33,90	32,80	36,89	36,49		35,39	1,50	-2,59
0,4856	39,67	39,95	44,02	43,71		42,56	1,46	-2,61
0,5030	43,50	41,30	45,37	45,04	43,43	43,78	1,58	-2,49
0,5990	49,30	48,08	52,38	52,07	51,61	51,04	1,35	-2,96
0,6100	52,10	48,79	53,14	52,86	52,38	51,79	1,34	-3,00
0,7056	54,45	54,66	59,28	59,68	58,33	57,99	1,69	-3,32
0,7998	63,00	61,31	65,17	66,16	64,09	64,18	1,98	-2,87
0,8022	61,43	61,51	65,33	66,32	64,25	64,35	1,97	-2,84
0,8100	64,50	62,20	65,85	66,85	64,79	64,92	1,93	-2,72
0,8587	67,37	67,18	69,48	70,23	68,42	68,83	1,40	-1,64
0,9100	73,10	74,28	74,31	74,31	73,03	73,98	0,33	-0,95
0,9150	74,81	75,10	74,86	74,77	73,53	74,56	0,53	-1,03
0,9240	76,57	76,63	75,90	75,63	74,46	75,66	0,98	-1,20

(a)Ohgaki e Katayama, 1976; (b)Li et al. (1981); (c)Wagner e Wichterle (1987); (d) Lay, 2010

Fonte: O autor, 2015,

b) Desvios do sistema CO_2 (1) + n-hexano (2) a 80°C

Tabela A.7 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados do presente estudo, 2015

x_1	p^{exp} (bar)	Polinômio 2° p^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert p^{cal} - p^{exp} \rvert$
0,2007	25,5	25,54	0,02
0,3979	51,3	51,25	0,05
0,5990	78,0	78,05	0,05
0,7998	105,4	105,38	0,02
		Média	**0,03**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.8 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados de Li et al.,1981

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 6° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,0520	8,6	8,56	0,06
0,1100	16,3	16,49	0,14
0,1670	24,5	24,61	0,13
0,2070	30,6	30,22	0,40
0,2870	40,9	41,02	0,14
0,3530	49,6	49,69	0,12
0,4220	58,9	58,77	0,11
0,4860	67,1	67,32	0,24
0,5410	74,7	74,69	0,05
0,5990	82,9	82,30	0,65
0,6830	91,5	92,48	0,99
0,7520	100,5	99,80	0,73
0,8050	104,7	104,93	0,27
0,8210	106,5	106,48	0,05
		Média	**0,29**

Fonte: O autor, 2015.

.

c) Desvios do sistema CO_2 (1) + n-hexano (2) a 120°C

Tabela A.9 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados do presente estudo, 2015

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 2° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,2007	34,0	32,70	1,29
0,3979	67,5	71,33	3,82
0,5990	103,1	99,31	3,79
0,7998	114,5	115,76	1,26
		Média	**2,54**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.10 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados de Li et al.,1981

"Continua"

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 6° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,0280	9,0	8,89	0,07
0,0800	17,3	17,48	0,17
0,1350	26,4	26,68	0,27
0,1800	35,2	34,31	0,92
0,2430	44,4	45,08	0,68
0,2890	53,0	52,98	0,05
0,3390	61,0	61,56	0,54
0,3800	69,5	68,60	0,90
0,4330	77,6	77,71	0,14
0,4860	86,8	86,78	0,02

			“Continuação”
x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 6° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,5380	95,1	95,53	0,45
0,5700	100,9	100,70	0,24
0,6320	109,8	109,71	0,12
0,6760	114,5	114,60	0,08
0,6930	116,0	115,96	0,01
		Média	**0,31**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.11 – Desvios em relação à literatura dos polinômios ajustados dos dados de Li et al. (1981) a 80° e 120°C

Temperatura (°C)			**80°C**
x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 6° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,2007	25,5	29,34	3,82
0,3979	51,3	55,59	4,29
0,5990	78,0	82,30	4,30
0,7998	105,4	104,43	0,97
		Média	**3,34**
			120°C
0,2007	34,0	37,84	3,84
0,3979	67,5	71,68	4,18
0,5990	103,1	105,13	2,03
0,7998	114,5	112,35	2,15
		Média	**3,05**

Fonte: O autor, 2015.

d) Desvios do sistema CO_2 (1) + tetralina (2) a 100°C

Tabela A.12 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados do presente estudo, 2015

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 5° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,1037	23,4	23,33	0,07
0,1348	30,2	30,31	0,11
0,3021	76,9	76,71	0,19
0,3495	90,3	90,47	0,17
0,7002	205,1	205,03	0,07
0,7478	220,6	220,66	0,06
0,9000	240,9	240,89	0,01
		Média	**0,10**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.13 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados de Kim et al.,1989

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 3° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,133	31,7	31,77	0,07
0,306	75,1	74,87	0,23
0,585	160,6	161,45	0,85
0,694	202,6	201,11	1,49
0,748	221,2	222,00	0,80
		Média	**0,69**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.14 – Desvios em relação à literatura dos polinômios ajustados dos dados de Kim et al. (1989) a 100°C

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 3° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,1037	23,4	25,26	1,86
0,1348	30,2	32,18	1,98
0,3021	76,9	73,81	3,09
0,3495	90,3	86,97	3,33
0,7002	205,1	203,47	1,63
0,7478	220,6	221,92	1,32
		Média	**2,20**

Fonte: O autor, 2015.

e) Desvios do sistema CO_2 (1) + n-hexadecano (2) a 40°C

Tabela A.15 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados do presente estudo, 2015

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 2° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,3081	24,2	24,20	$-3{,}54 \times 10^{-7}$
0,5415	51,4	51,40	$-3{,}64 \times 10^{-7}$
0,7461	81,2	81,20	$-1{,}65 \times 10^{-6}$
		Média	**$9{,}55 \times 10^{-7}$**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.16 – Pressão calculada e desvio absoluto dos dados de Charoensombut-Amon et al.,1986

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 6° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,0805	6,9	6,90	0,00
0,3017	27,59	27,68	0,09
0,4283	41,39	41,02	0,37
0,5457	55,16	55,79	0,63
0,6471	68,95	68,78	0,17
0,696	75,84	75,52	0,32
0,7421	82,74	82,54	0,20
0,7832	89,64	89,50	0,14
0,8243	96,53	97,16	0,63
0,8578	103,43	103,78	0,35
0,8907	110,33	110,33	0,00
0,9131	115,15	114,61	0,54
0,9407	119,64	119,34	0,30
0,9604	122,04	122,12	0,08
0,9659	122,49	122,77	0,28
		Média	**0,27**

Fonte: O autor, 2015.

.

Tabela A.17 – Desvios em relação à literatura dos polinômios ajustados dos dados de Charoensombut-Amon et al.,1986 a 40°C

x_1	P^{exp} (bar)	Polinômio 6° P^{cal} (bar)	Desvio absoluto $\lvert P^{cal} - P^{exp} \rvert$
0,3081	24,2	28,23	4,03
0,5415	51,4	55,25	3,85
0,7461	81,2	83,18	1,98
		Média	**3,29**

Fonte: O autor, 2015.

f) Desvios do sistema etanol (1) + água (2) a 1013,25 mbar

Tabela A.18 – Temperatura calculada e desvio absoluto dos dados de Bloom, Clump e Koeckert, 1961

x_1	y_1	T^{exp}(°C)	Liquido T^{cal} (°C)	Vapor T^{cal} (°C)	Desvio absoluto (liq) $\lvert T^{cal} - T^{exp} \rvert$	Desvio absoluto (vap) $\lvert T^{cal} - T^{exp} \rvert$
0,021	0,199	94,3	93,94	94,28	0,36	0,02
0,033	0,272	91,9	92,23	91,99	0,33	0,09
0,050	0,353	90,0	90,21	89,72	0,21	0,28
0,085	0,411	87,3	87,21	87,72	0,09	0,42
0,106	0,458	86,1	85,98	85,94	0,12	0,16
0,125	0,488	85,2	85,14	84,77	0,06	0,43
0,135	0,484	84,7	84,77	84,93	0,07	0,23
0,315	0,571	81,8	81,69	81,83	0,11	0,03
0,321	0,572	81,6	81,61	81,80	0,01	0,20
0,403	0,619	80,6	80,53	80,50	0,07	0,10
0,403	0,625	80,2	80,53	80,36	0,33	0,16
0,556	0,675	79,5	79,26	79,41	0,24	0,09
0,602	0,695	79,2	79,13	79,13	0,07	0,07
0,643	0,713	79,1	79,05	78,93	0,05	0,17
0,689	0,741	78,6	78,93	78,70	0,33	0,10
0,805	0,814	78,3	78,18	78,42	0,12	0,12
0,926	0,917	78,3	78,32	78,23	0,02	0,07
0,987	0,985	78,2	81,53	78,22	3,33	0,02
				Média	**0,33**	**0,15**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.19 – Temperatura calculada e desvio absoluto dos dados de Kojima et al. (1968 apud Gmehling et al., 2012)

"Continua"

x_1	y_1	T^{exp}(°C)	Liquido T^{cal} (°C)	Vapor T^{cal} (°C)	Desvio absoluto (liq) $\lvert T^{cal} - T^{exp} \rvert$	Desvio absoluto (vap) $\lvert T^{cal} - T^{exp} \rvert$
0	0	100,00	99,67	100,00	0,33	0,00
0,050	0,337	90,00	90,72	90,00	0,72	0,00
0,100	0,452	85,93	85,93	85,93	0,00	0,00
0,150	0,506	83,97	83,60	83,94	0,37	0,03
0,200	0,536	82,90	82,55	82,89	0,35	0,01
0,250	0,559	82,14	82,06	82,15	0,08	0,01
0,300	0,579	81,52	81,70	81,54	0,18	0,02
0,350	0,599	80,99	81,28	81,01	0,29	0,02

“Continuação”

x_1	y_1	T^{exp}(°C)	Liquido T^{cal} (°C)	Vapor T^{cal} (°C)	Desvio absoluto (liq) $\lvert T^{cal} - T^{exp} \rvert$	Desvio absoluto (vap) $\lvert T^{cal} - T^{exp} \rvert$
0,400	0,618	80,52	80,76	80,54	0,24	0,02
0,450	0,637	80,10	80,18	80,12	0,08	0,02
0,500	0,656	79,75	79,64	79,75	0,11	0,00
0,550	0,677	79,42	79,20	79,41	0,22	0,01
0,600	0,699	79,13	78,89	79,10	0,24	0,03
0,650	0,725	78,85	78,73	78,82	0,12	0,03
0,700	0,755	78,60	78,66	78,58	0,06	0,02
0,750	0,784	78,42	78,62	78,43	0,20	0,01
0,800	0,817	78,30	78,51	78,32	0,21	0,02
0,850	0,859	78,22	78,31	78,24	0,09	0,02
0,900	0,896	78,20	78,06	78,21	0,14	0,01
0,950	0,947	78,24	77,97	78,20	0,27	0,04
1	1	78,33	78,50	78,34	0,17	0,01
				Média	**0,21**	**0,02**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela A.20 – Temperatura calculada e desvio absoluto dos dados de Magalhães, 2014

x_1	y_1	T^{exp}(°C)	Liquido T^{cal} (°C)	Vapor T^{cal} (°C)	Desvio absoluto (liq) $\lvert T^{cal} - T^{exp} \rvert$	Desvio absoluto (vap) $\lvert T^{cal} - T^{exp} \rvert$
1	1	78,52	78,56	78,52	0,04	0,00
0,895	0,862	78,65	78,52	78,60	0,13	0,05
0,850	0,839	78,6	78,77	78,67	0,17	0,07
0,714	0,765	79,1	79,20	79,07	0,10	0,03
0,641	0,703	79,48	79,31	79,49	0,17	0,01
0,532	0,685	79,67	79,65	79,62	0,02	0,05
0,424	0,641	79,91	80,22	79,97	0,31	0,06
0,374	0,580	80,72	80,48	80,70	0,24	0,02
0,088	0,424	86,7	86,72	86,70	0,02	0,00
0	0	100,05	100,04	100,05	0,01	0,00
				Média	**0,12**	**0,03**

Fonte: O autor, 2015.

.

Tabela A.21 – Desvios em relação à media dos polinômios ajustados dos dados da literatura a 1013,25 mbar

y_1	T^{exp} (°C)	(b) T^{cal} (°C)	(c) T^{cal} (°C)	(d T^{cal} (°C)	$P^{cal\ media}$	$T^{cal\ máx} - T^{cal\ média}$	$T^{cal\ mín} - T^{cal\ média}$
0	100,05		100,00	100,05	100,00	0,00	0,00
0,1990	94,30	94,28	92,74		93,51	0,77	-0,77
0,2720	91,90	91,99	91,65		91,82	0,17	-0,17
0,3372	90,00	90,20	90,00		90,10	0,10	-0,10
0,4240	86,70	87,24	87,00	86,70	87,12	0,12	-0,12
0,5056	83,97	84,11	83,94	82,49	84,02	0,08	-0,08
0,5800	80,72	81,56	81,52	80,70	81,54	0,02	-0,02
0,6177	80,52	80,53	80,54	80,20	80,54	0,00	0,00
0,6414	79,91	80,00	80,03	79,97	80,02	0,01	-0,01
0,6851	79,67	79,26	79,28	79,62	79,27	0,01	-0,01
0,7032	79,48	79,04	79,05	79,49	79,04	0,01	-0,01
0,7550	78,60	78,62	78,58	79,14	78,60	0,02	-0,02
0,7650	79,10	78,57	78,52	79,07	78,55	0,02	-0,02
0,8140	78,30	78,42	78,33	78,79	78,37	0,05	-0,05
0,8391	78,60	78,38	78,27	78,67	78,33	0,05	-0,05
0,8622	78,65	78,34	78,24	78,60	78,29	0,05	-0,05
0,8959	78,20	78,27	78,21	78,54	78,24	0,03	-0,03
0,9850	78,20	78,22	78,27	78,56	78,25	0,03	-0,03
1	78,52	78,30	78,34	78,52	78,32	0,02	-0,02

Fonte: O autor, 2015.

APÊNDICE B – Resultados da modelagem dos sistemas avaliados

As tabelas B.1 a B.21 constam os resultados da modelagem dos dados experimentais dos sistemas binários e ternários com a pressão de bolha calculada pela equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática e com seus respectivos valores de desvio absoluto médio e (DAM) desvio realtivo médio (DRM). E para o sistema binário tetralina + n-hexadecano os resultados da modelagem dos dados com a temperatura de equilíbrio e seus respectivos desvios.

Tabela B.1 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + n-hexano(2)

Temperatura (°C)				
40°C				
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	$DAM\ (bar)$	$DRM\ (\%)$
0,2007	17,1	17,47	0,34	0,02
0,3979	33,9	33,64	0,26	0,01
0,5990	49,3	49,16	0,14	0,00
0,7998	63,0	63,32	0,32	0,01
			0,26	**0,88**
60°C				
0,2003	21,1	20,60	0,50	0,02
0,3967	41,4	41,83	0,43	0,01
0,5988	64,5	64,45	0,05	0,00
0,7996	84,9	84,77	0,13	0,00
			0,28	**0,91**
80°C				
0,2007	25,5	24,68	0,82	0,03
0,3979	51,3	50,84	0,46	0,01
0,5990	78,0	79,38	1,38	0,02
0,7998	105,4	104,35	1,05	0,01
			0,93	**1,72**
100°C				
0,2003	29,8	29,59	0,21	0,01
0,3967	57,8	59,17	1,37	0,02
0,5988	92,3	90,95	1,35	0,01
0,7996	113,1	114,01	0,91	0,01
			0,96	**1,34**
120°C				
0,2007	34,0	34,47	0,07	0,81
0,3979	67,5	67,19	0,08	0,45
0,5990	103,1	103,10	0,05	0,22
0,7998	114,5	114,58	0,11	0,30
			0,22	**0,48**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.2 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + tetralina(2)

Temperatura (°C)				
40°C				
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	$DAM\ (bar)$	$DRM\ (\%)$
0,1037	13,7	16,34	2,64	0,19
0,3029	42,8	44,63	1,83	0,04
0,3495	50,1	50,82	0,72	0,01
0,7002	116	114,65	1,35	0,01
0,9000	158,5	159,45	0,95	0,01
			1,50	**5,34**
60°C				
0,1037	17,1	19,17	2,07	0,12
0,3029	54,5	54,79	0,29	0,01
0,3495	64,4	63,16	1,24	0,02
0,7002	142,4	142,40	0,00	0,00
0,9000	181,2	181,27	0,07	0,00
			0,73	**2,92**
80°C				
0,1037	20,4	23,10	2,70	0,13
0,3029	66,1	67,58	1,48	0,02
0,3495	78,2	78,05	0,15	0,00
0,7002	177,1	174,67	2,43	0,01
0,9000	212,2	214,09	1,89	0,01
			1,73	**3,59**
100°C				
0,1037	23,4	25,85	2,45	0,10
0,1348	30,2	33,61	3,41	0,11
0,3021	76,9	77,00	0,10	0,00
0,3495	90,3	89,73	0,57	0,01
0,7002	205,1	202,30	2,80	0,01
0,7478	220,6	220,78	0,18	0,00
0,9000	240,9	243,23	2,33	0,01
			1,69	**3,56**
120°C				
0,1037	26,2	28,89	2,69	0,10
0,3021	86,7	86,71	0,01	0,00
0,3495	102,3	101,17	1,13	0,01
0,7002	228,7	228,70	0,00	0,00
0,9000	263,4	263,59	0,19	$7{,}31 \times 10^{-4}$
			0,80	**2,29**

Fonte: O autor, 2015

Tabela B.3 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + n-hexadecano(2)

Temperatura (°C)				
40°C				
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	$DAM\ (bar)$	$DRM\ (\%)$
0,3081	24,2	24,70	0,50	0,02
0,5415	51,4	50,84	0,56	0,01
0,7461	81,2	81,34	0,14	$1{,}70 \times 10^{-3}$
			0,40	**1,11**
60°C				
0,3081	29,8	30,07	0,27	0,01
0,5415	64,6	64,31	0,29	0,00
0,7461	111,4	111,46	0,06	$5{,}00 \times 10^{-4}$
			0,21	**0,47**
80°C				
0,3110	36,6	36,60	$1{,}76 \times 10^{-3}$	$4{,}80 \times 10^{-5}$
0,5027	68,9	68,90	$4{,}80 \times 10^{-3}$	$6{,}96 \times 10^{-5}$
0,7000	116,5	116,51	$5{,}61 \times 10^{-3}$	$4{,}82 \times 10^{-5}$
			$4{,}05 \times 10^{-3}$	**0,01**
100°C				
0,3110	41,60	41,71	0,11	$2{,}75 \times 10^{-3}$
0,5027	79,40	79,28	0,12	$1{,}56 \times 10^{-3}$
0,7000	135,10	135,14	0,04	$2{,}65 \times 10^{-3}$
			0,09	**0,15**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.4 – Resultados da modelagem e desvios para sistema tetralina(1) + n-hexadecano(2) com parâmetro k_{ij} estimado

Pressão		**100 mbar**			
x_1	y_1	T^{exp} (°C)	T^{cal} (°C)	$DAM\ (°C)$	$DRM\ (\%)$
0	0	200,30	198,61	1,69	0,01
0,0697	0,5137	188,55	182,88	5,67	0,03
0,0791	0,5273	187,50	181,09	6,41	0,03
0,0636	0,5738	183,63	184,07	0,44	$2{,}40 \times 10^{-3}$
0,0819	0,5990	181,27	180,57	0,70	$3{,}84 \times 10^{-3}$
0,1435	0,7188	172,47	170,59	1,88	0,01
0,2097	0,8361	158,41	162,26	3,85	0,02
0,2723	0,8504	156,10	156,01	0,09	$5{,}76 \times 10^{-4}$
0,3256	0,9039	150,19	151,61	1,42	0,01
0,4444	0,9249	141,54	144,01	2,47	0,02
0,5887	0,9753	136,39	137,55	1,16	0,01
0,6398	0,9837	133,26	135,78	2,52	0,02
0,8587	0,9940	129,44	130,20	0,76	0,01
1	1	127,76	127,19	0,57	$4{,}47 \times 10^{-3}$
				2,12	**1,28**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.5 – Resultados da modelagem e desvios para sistema tetralina(1) + n-hexadecano(2) com parâmetro k_{ij} predito pela correlação de Prausnitz e Chueh, 1968

Pressão			**100 mbar**		
x_1	y_1	T^{exp} (°C)	T^{cal} (°C)	DAM (°C)	DRM (%)
0	0	200,30	198,61	1,69	0,01
0,0697	0,5137	188,55	174,43	14,12	0,07
0,0791	0,5273	187,50	171,97	15,53	0,08
0,0636	0,5738	183,63	176,11	7,52	0,04
0,0819	0,5990	181,27	171,26	10,01	0,06
0,1435	0,7188	172,47	158,68	13,79	0,08
0,2097	0,8361	158,41	149,51	8,90	0,06
0,2723	0,8504	156,10	143,39	12,71	0,08
0,3256	0,9039	150,19	139,50	10,69	0,07
0,4444	0,9249	141,54	133,70	7,84	0,06
0,5887	0,9753	136,39	130,05	6,34	0,05
0,6398	0,9837	133,26	129,36	3,90	0,03
0,8587	0,9940	129,44	128,18	1,26	0,01
1	1	127,76	127,19	0,57	$4,47 \times 10^{-3}$
				8,21	**4,97**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.6 – Resultados da modelagem e desvios para sistema tetralina(1) + n-hexadecano(2) com parâmetro k_{ij} predito pela correlação de Nishiumi et al., 1988

Pressão			**100 mbar**		
x_1	y_1	T^{exp} (°C)	T^{cal} (°C)	DAM (°C)	DRM (%)
0	0	200,30	198,61	1,69	0,01
0,0697	0,5137	188,55	184,17	4,38	0,02
0,0791	0,5273	187,50	182,50	5,00	0,03
0,0636	0,5738	183,63	185,28	1,65	0,01
0,0819	0,5990	181,27	182,02	0,75	$4,12 \times 10^{-3}$
0,1435	0,7188	172,47	172,54	0,07	$4,28 \times 10^{-4}$
0,2097	0,8361	158,41	164,44	6,03	0,04
0,2723	0,8504	156,10	158,23	2,13	0,01
0,3256	0,9039	150,19	153,78	3,59	0,02
0,4444	0,9249	141,54	145,91	4,37	0,03
0,5887	0,9753	136,39	138,96	2,57	0,02
0,6398	0,9837	133,26	136,99	3,73	0,03
0,8587	0,9940	129,44	130,55	1,11	0,01
1	1	127,76	127,19	0,57	$4,47 \times 10^{-3}$
				2,69	**1,70**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.7 – Resultados da modelagem e desvios para sistema tetralina(1) + n-hexadecano(2) com parâmetro k_{ij} predito pela correlação de Gao et al., 1992

Pressão		**100 mbar**			
x_1	y_1	T^{exp} (°C)	T^{cal} (°C)	DAM (°C)	DRM (%)
0	0	200,30	198,61	1,69	0,01
0,0697	0,5137	188,55	179,40	9,15	0,05
0,0791	0,5273	187,50	177,32	10,18	0,05
0,0636	0,5738	183,63	180,80	2,83	0,02
0,0819	0,5990	181,27	176,72	4,55	0,03
0,1435	0,7188	172,47	165,53	6,94	0,04
0,2097	0,8361	158,41	156,73	1,68	0,01
0,2723	0,8504	156,10	150,46	5,64	0,04
0,3256	0,9039	150,19	146,25	3,94	0,03
0,4444	0,9249	141,54	139,38	2,16	0,02
0,5887	0,9753	136,39	134,15	2,24	0,02
0,6398	0,9837	133,26	132,86	0,40	2,97E-03
0,8587	0,9940	129,44	129,32	0,12	9,58E-04
1	1	127,76	127,19	0,57	4,47E-03
				3,72	**2,18**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.8 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + n-hexano(2) + tetralina(3) com parâmetro k_{ij}= 0 a 40° e 60°C

"continua"

Temperatura (°C)			**40**		**60**			
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO2(1)+n-hexano(2)			0,0817	-0,0202	0,0989	0,0076		
Sistema CO2 (1)+tetralina(3)			0,0836	-0,0317	0,0783	-0,0287		
Sistema n-hexano(2)+tetralina(3)			0	0	0	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM (%)	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM (%)
0,1076	8,7	10,32	1,62	0,19	10,9	11,92	1,02	0,09
0,1117	8,7	11,23	2,53	0,29	11,1	12,90	1,80	0,16
0,1141	10,8	11,97	1,17	0,11	13,6	13,67	0,07	0,01
0,1092	10,4	12,52	2,12	0,20	13,1	14,31	1,21	0,09
0,1230	13,3	14,71	1,41	0,11	16,6	16,88	0,28	0,02
0,1358	14,4	16,93	2,53	0,18	18,2	19,51	1,31	0,07
0,1501	16,9	20,26	3,36	0,20	21,5	23,60	2,10	0,10
0,0990	11,6	14,01	2,41	0,21	14,4	16,17	1,77	0,12
0,1985	18,4	19,76	1,36	0,07	23,0	23,14	0,14	0,01
0,1996	23,4	25,45	2,05	0,09	29,6	29,95	0,35	0,01
0,2001	19,4	21,47	2,07	0,11	24,7	25,15	0,45	0,02
0,2009	18,1	18,60	0,50	0,03	22,5	21,85	0,65	0,03
0,2092	20,2	21,88	1,68	0,08	25,8	25,61	0,19	0,01

“Continuação”

x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,2075	22,3	24,75	2,45	0,11	28,0	29,12	1,12	0,04
0,2077	26,5	28,78	2,28	0,09	33,5	34,20	0,70	0,02
0,2996	27,4	27,31	0,09	0,00	34,6	33,19	1,41	0,04
0,2979	27,4	29,29	1,89	0,07	34,9	35,35	0,45	0,01
0,3065	30,8	32,51	1,71	0,06	39,1	39,37	0,27	0,01
0,3009	33,1	34,41	1,31	0,04	42,3	41,56	0,74	0,02
0,4026	36,0	37,09	1,09	0,03	46,4	46,55	0,15	0,00
0,4024	39,1	39,85	0,75	0,02	50,7	49,97	0,73	0,01
0,3977	41,2	43,03	1,83	0,04	53,3	53,92	0,62	0,01
0,4015	45,0	45,91	0,91	0,02	58,4	57,35	1,05	0,02
0,4998	46,2	46,34	0,14	0,00	60,3	59,70	0,60	0,01
0,5009	53,1	55,02	1,92	0,04	70,6	71,25	0,65	0,01
0,5002	57,7	58,71	1,01	0,02	76,9	76,01	0,89	0,01
0,6014	55,0	54,42	0,58	0,01	73,7	72,48	1,22	0,02
0,5983	58,8	59,27	0,50	0,01	78,8	79,42	0,62	0,01
0,5999	67,1	69,06	1,96	0,03	93,0	93,80	0,80	0,01
0,6992	62,3	62,95	0,65	0,01	84,7	86,91	2,21	0,03
0,7019	72,3	74,39	2,09	0,03	104,3	107,78	3,48	0,03
0,7995	72,3	70,69	1,61	0,02	106,6	101,55	5,05	0,05
			1,55	**7,82**			**1,07**	**3,41**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.9 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + n-hexano(2) + tetralina(3) com parâmetro k_{ij} = 0 a 80° e 100°C

“continua”

Temperatura (°C)	**80**		**100**	
Parâmetros	k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}
Sistema CO2(1)+n-hexano(2)	0,1059	0,0185	0,1006	0,0090
Sistema CO2 (1)+tetralina(3)	0,0747	-0,0310	0,0706	-0,0285
Sistema n-hexano(2)+tetralina(3)	0	0	0	0

x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,1076	13,3	14,33	1,03	0,08	15,9	17,63	1,73	0,11
0,1117	13,6	15,45	1,85	0,14	16,1	18,88	2,78	0,17
0,1141	16,5	16,44	0,06	0,00	19,4	20,02	0,62	0,03
0,1092	15,7	17,16	1,46	0,09	18,0	20,62	2,62	0,15
0,1230	20,1	20,21	0,11	0,01	23,6	24,18	0,58	0,02
0,1358	21,6	23,37	1,77	0,08	25,6	27,67	2,08	0,08

"Continuação"

x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,1501	26,0	28,48	2,48	0,10	28,7	33,04	4,34	0,15
0,0990	17,3	19,48	2,18	0,13	20,3	22,40	2,10	0,10
0,1985	27,9	27,80	0,10	0,00	32,7	33,42	0,72	0,02
0,1996	35,5	36,22	0,72	0,02	41,7	42,34	0,64	0,02
0,2001	29,9	30,26	0,36	0,01	33,1	36,17	3,07	0,09
0,2009	26,9	26,25	0,65	0,02	31,7	31,58	0,12	0,00
0,2092	31,3	30,83	0,47	0,01	36,4	36,91	0,51	0,01
0,2075	33,9	34,98	1,08	0,03	39,6	41,51	1,91	0,05
0,2077	40,3	41,44	1,14	0,03	47,1	47,87	0,77	0,02
0,2996	41,9	39,96	1,94	0,05	48,8	47,48	1,32	0,03
0,2979	42,5	43,48	0,98	0,02	49,9	81,17	1,27	0,03
0,3065	47,8	47,85	0,05	0,00	56,6	57,03	0,43	0,01
0,3009	51,4	50,79	0,61	0,01	60,6	60,12	0,48	0,01
0,4026	56,5	56,80	0,30	0,01	66,3	67,05	0,75	0,01
0,4024	61,9	61,29	0,61	0,01	72,8	72,77	0,03	0,00
0,3977	65,5	66,19	0,69	0,01	76,9	78,82	1,92	0,03
0,4015	72,0	71,12	0,88	0,01	84,0	84,43	0,43	0,01
0,4998	74,5	73,98	0,52	0,01	87,8	87,36	0,44	0,01
0,5009	87,9	89,79	1,89	0,02	104,5	107,09	2,59	0,02
0,5002	96,4	96,24	0,16	0,00	114,6	114,48	0,12	0,00
0,6014	92,4	91,34	1,06	0,01	109,6	108,04	1,56	0,01
0,5983	100,2	101,16	0,96	0,01	119,7	121,22	1,52	0,01
0,5999	117,9	120,88	2,98	0,03	142,9	144,39	1,49	0,01
0,6992	108,1	112,01	3,91	0,04	131,8	133,66	1,86	0,01
0,7019	138,2	142,01	3,81	0,03	168,4	170,72	2,32	0,01
0,7995	142,2	136,01	6,19	0,04	171,2	161,59	9,61	0,06
			1,34	**3,31**			**1,65**	**4,04**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.10 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + n-hexano(2) + tetralina(3) com parâmetro k_{ij} predito pela correlação de Prausnitz e Chueh, 1968 a 40° e 60°C

Temperatura (°C)			**40**				**60**	
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO2(1)+n-hexano(2)			0,0817	-0,0202	0,0989	0,0076		
Sistema CO2 (1)+tetralina(3)			0,0836	-0,0317	0,0783	-0,0287		
Sistema n-hexano(2)+tetralina(3)			0,0004	0	0,0004	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,1076	8,7	10,31	1,61	0,19	0,1076	11,92	1,02	0,09
0,1117	8,7	11,23	2,53	0,29	0,1117	12,90	1,80	0,16
0,1141	10,8	11,97	1,17	0,11	0,1141	13,67	0,07	0,00
0,1092	10,4	12,52	2,12	0,20	0,1092	14,30	1,20	0,09
0,1230	13,3	14,70	1,40	0,11	0,1230	16,88	0,28	0,02
0,1358	14,4	16,92	2,52	0,18	0,1358	19,50	1,30	0,07
0,1501	16,9	20,26	3,36	0,20	0,1501	23,59	2,09	0,10
0,0990	11,6	14,01	2,41	0,21	0,0990	16,17	1,77	0,12
0,1985	18,4	19,75	1,35	0,07	0,1985	23,13	0,13	0,01
0,1996	23,4	25,44	2,04	0,09	0,1996	29,94	0,34	0,01
0,2001	19,4	21,46	2,06	0,11	0,2001	25,13	0,43	0,02
0,2009	18,1	18,59	0,49	0,03	0,2009	21,85	0,65	0,03
0,2092	20,2	21,86	1,66	0,08	0,2092	25,60	0,20	0,01
0,2075	22,3	24,74	2,44	0,11	0,2075	29,10	1,10	0,04
0,2077	26,5	28,78	2,28	0,09	0,2077	34,19	0,69	0,02
0,2996	27,4	27,30	0,10	0,00	0,2996	33,18	1,42	0,04
0,2979	27,4	29,28	1,88	0,07	0,2979	35,34	0,44	0,01
0,3065	30,8	32,49	1,69	0,05	0,3065	39,34	0,24	0,01
0,3009	33,1	34,39	1,29	0,04	0,3009	41,53	0,77	0,02
0,4026	36,0	37,08	1,08	0,03	0,4026	46,54	0,14	0,00
0,4024	39,1	39,83	0,73	0,02	0,4024	49,94	0,76	0,01
0,3977	41,2	43,00	1,80	0,04	0,3977	53,89	0,59	0,01
0,4015	45,0	45,88	0,88	0,02	0,4015	57,32	1,08	0,02
0,4998	46,2	46,32	0,12	0,00	0,4998	59,68	0,62	0,01
0,5009	53,1	54,99	1,89	0,04	0,5009	71,21	0,61	0,01
0,5002	57,7	58,68	0,98	0,02	0,5002	75,98	0,92	0,01
0,6014	55,0	54,40	0,60	0,01	0,6014	72,45	1,25	0,02
0,5983	58,8	59,24	0,47	0,01	0,5983	79,38	0,58	0,01
0,5999	67,1	69,03	1,93	0,03	0,5999	93,76	0,76	0,01
0,6992	62,3	62,93	0,63	0,01	0,6992	86,87	2,17	0,03
0,7019	72,3	74,36	2,06	0,03	0,7019	107,72	3,42	0,03
0,7995	72,3	70,67	1,63	0,02	0,7995	101,50	5,10	0,05
			1,54	**7,77**			**1,06**	**3,40**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.11 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + n-hexano(2) + tetralina(3) com parâmetro k_{ij} predito pela correlação de Prausnitz e Chueh, 1968 a 80° e100°C

Temperatura (°C)			**80**		**100**			
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO2(1)+n-hexano(2)			0,1059	0,0185	0,1006	0,0090		
Sistema CO2 (1)+tetralina(3)			0,0747	-0,0310	0,0706	-0,0285		
Sistema n-hexano(2)+tetralina(3)			0,0004	0	0,0004	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,1076	13,3	14,3	1,03	0,08	15,9	17,62	0,11	1,72
0,1117	13,6	15,4	1,85	0,14	16,1	18,87	0,17	2,77
0,1141	16,5	16,4	0,07	0,00	19,4	20,02	0,03	0,62
0,1092	15,7	17,1	1,45	0,09	18,0	20,61	2,61	0,15
0,1230	20,1	20,2	0,10	0,01	23,6	24,17	0,57	0,02
0,1358	21,6	23,4	1,76	0,08	25,6	27,67	2,07	0,08
0,1501	26	28,5	2,47	0,10	28,7	33,03	4,33	0,15
0,0990	17,3	19,5	2,18	0,13	20,3	22,40	2,10	0,10
0,1985	27,9	27,8	0,11	0,00	32,7	33,41	0,71	0,02
0,1996	35,5	36,2	0,71	0,02	41,7	42,33	0,63	0,02
0,2001	29,9	30,2	0,34	0,01	33,1	36,16	3,06	0,09
0,2009	26,9	26,2	0,65	0,02	31,7	31,57	0,13	0,00
0,2092	31,3	30,8	0,48	0,02	36,4	36,89	0,49	0,01
0,2075	33,9	35,0	1,07	0,03	39,6	41,49	1,86	0,05
0,2077	40,3	41,4	1,13	0,03	47,1	47,86	0,76	0,02
0,2996	41,9	40,0	1,95	0,05	48,8	47,46	1,34	0,03
0,2979	42,5	43,5	0,96	0,02	49,9	51,14	1,24	0,02
0,3065	47,8	47,8	0,02	0,00	56,6	57,01	0,41	0,01
0,3009	51,4	50,8	0,63	0,01	60,6	60,09	0,51	0,01
0,4026	56,5	56,8	0,28	0,00	66,3	67,03	0,73	0,01
0,4024	61,9	61,3	0,64	0,01	72,8	72,74	0,06	0,00
0,3977	65,5	66,2	0,65	0,01	76,9	78,79	1,89	0,02
0,4015	72,0	71,1	0,91	0,01	84,0	84,39	0,39	0,00
0,4998	74,5	74,0	0,55	0,01	87,8	87,32	0,48	0,01
0,5009	87,9	89,7	1,85	0,02	104,5	107,04	2,54	0,02
0,5002	96,4	96,2	0,20	0,00	114,6	114,44	0,16	0,00
0,6014	92,4	91,3	1,10	0,01	109,6	108,00	1,60	0,01
0,5983	100,2	101,1	0,91	0,01	119,7	121,16	1,46	0,01
0,5999	117,9	120,8	2,93	0,02	142,9	144,34	1,44	0,01
0,6992	108,1	112,0	3,85	0,04	131,8	133,59	1,79	0,01
0,7019	138,2	141,9	3,74	0,03	168,4	170,66	2,26	0,01
0,7995	142,2	135,93	6,27	0,04	171,2	161,51	9,69	0,06
			1,34	**3,30**			**1,64**	**4,02**

Fonte: LO autor, 2015.

Tabela B.12 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + n-hexano(2) + tetralina(3) com parâmetro k_{ij} predito pela correlação de Nishiumi et al., 1988 a 40° e 60°C

Temperatura (°C)			**40**				**60**	
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO2(1)+n-hexano(2)			0,0817	-0,0202	0,0989	0,0076		
Sistema CO2 (1)+tetralina(3)			0,0836	-0,0317	0,0783	-0,0287		
Sistema n-hexano(2)+tetralina(3)			0,0075	0	0,0075	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM (%)	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM (%)
0,1076	8,7	10,25	1,55	0,18	10,9	11,85	0,95	0,09
0,1117	8,7	11,13	2,43	0,28	11,1	12,80	1,70	0,15
0,1141	10,8	11,84	1,04	0,10	13,6	13,55	0,05	0,00
0,1092	10,4	12,37	1,97	0,19	13,1	14,17	1,07	0,08
0,1230	13,3	14,54	1,24	0,09	16,6	16,72	0,12	0,01
0,1358	14,4	16,75	2,35	0,16	18,2	19,34	1,14	0,06
0,1501	16,9	20,11	3,21	0,19	21,5	23,45	1,95	0,09
0,0990	11,6	13,93	2,33	0,20	14,4	16,09	1,69	0,12
0,1985	18,4	19,56	1,16	0,06	23,0	22,93	0,07	0,00
0,1996	23,4	25,21	1,81	0,08	29,6	29,71	0,11	0,00
0,2001	19,4	21,21	1,81	0,09	24,7	24,88	0,18	0,01
0,2009	18,1	18,49	0,39	0,02	22,5	21,74	0,76	0,03
0,2092	20,2	21,62	1,42	0,07	25,8	25,35	0,45	0,02
0,2075	22,3	24,47	2,17	0,10	28,0	28,83	0,83	0,03
0,2077	26,5	28,62	2,12	0,08	33,5	34,04	0,54	0,02
0,2996	27,4	27,15	0,25	0,01	34,6	33,01	1,59	0,05
0,2979	27,4	28,99	1,59	0,06	34,9	35,02	0,12	0,00
0,3065	30,8	32,12	1,32	0,04	39,1	38,94	0,16	0,00
0,3009	33,1	34,01	0,91	0,03	42,3	41,12	1,18	0,03
0,4026	36,0	36,82	0,82	0,02	46,4	46,22	0,18	0,00
0,4024	39,1	39,42	0,32	0,01	50,7	49,47	1,23	0,02
0,3977	41,2	42,52	1,32	0,03	53,3	53,33	0,03	0,00
0,4015	45,0	45,40	0,40	0,01	58,4	56,76	1,64	0,03
0,4998	46,2	45,96	0,24	0,01	60,3	59,22	1,08	0,02
0,5009	53,1	54,42	1,32	0,02	70,6	70,50	0,10	0,00
0,5002	57,7	58,17	0,47	0,01	76,9	75,34	1,56	0,02
0,6014	55,0	54,02	0,98	0,02	73,7	71,91	1,79	0,02
0,5983	58,8	58,67	0,10	0,00	78,8	78,58	0,22	0,00
0,5999	67,1	68,48	1,38	0,02	93,0	92,98	0,02	0,00
0,6992	62,3	62,50	0,20	0,00	84,7	86,17	1,47	0,02
0,7019	72,3	73,78	1,48	0,02	104,3	106,59	2,29	0,02
0,7995	72,3	70,31	1,99	0,03	106,6	100,61	5,99	0,06
			1,32	**6,98**			**1,01**	**3,17**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.13 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + n-hexano(2) + tetralina(3) com parâmetro k_{ij} predito pela correlação de Nishiumi et al., 1988 a 80° e100°C

Temperatura (°C)			**80**		**100**			
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO2(1)+n-hexano(2)			0,1059	0,0185	0,1006	0,0090		
Sistema CO2 (1)+tetralina(3)			0,0747	-0,0310	0,0706	-0,0285		
Sistema n-hexano(2)+tetralina(3)			0,0075	0	0,0075	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,1076	13,3	14,26	0,96	0,07	15,9	17,54	1,64	0,10
0,1117	13,6	15,34	1,74	0,13	16,1	18,75	2,65	0,16
0,1141	16,5	16,30	0,20	0,01	19,4	19,87	0,47	0,02
0,1092	15,7	17,01	1,31	0,08	18,0	20,47	2,47	0,14
0,1230	20,1	20,04	0,06	0,00	23,6	24,00	0,40	0,02
0,1358	21,6	23,18	1,58	0,07	25,6	27,50	1,90	0,07
0,1501	26	28,32	2,32	0,09	28,7	32,89	4,19	0,15
0,0990	17,3	19,41	2,11	0,12	20,3	22,33	2,03	0,10
0,1985	27,9	27,57	0,33	0,01	32,7	33,16	0,46	0,01
0,1996	35,5	35,96	0,46	0,01	41,7	42,08	0,38	0,01
0,2001	29,9	29,97	0,07	0,00	33,1	35,85	2,75	0,08
0,2009	26,9	26,13	0,77	0,03	31,7	31,43	0,27	0,01
0,2092	31,3	30,55	0,75	0,02	36,4	36,59	0,19	0,01
0,2075	33,9	34,67	0,77	0,02	39,6	41,18	1,58	0,04
0,2077	40,3	41,27	0,97	0,02	47,1	47,71	0,61	0,01
0,2996	41,9	39,75	2,15	0,05	48,8	47,23	1,57	0,03
0,2979	42,5	43,10	0,60	0,01	49,9	50,74	0,84	0,02
0,3065	47,8	47,37	0,43	0,01	56,6	56,50	0,10	0,00
0,3009	51,4	50,30	1,10	0,02	60,6	59,59	1,01	0,02
0,4026	56,5	56,41	0,09	0,00	66,3	66,60	0,30	0,00
0,4024	61,9	60,70	1,20	0,02	72,8	72,09	0,71	0,01
0,3977	65,5	65,51	0,01	0,00	76,9	78,07	1,17	0,02
0,4015	72,0	70,45	1,55	0,02	84,0	83,70	0,30	0,00
0,4998	74,5	73,39	1,11	0,01	87,8	86,66	1,14	0,01
0,5009	87,9	88,89	0,99	0,01	104,5	106,11	0,61	0,02
0,5002	96,4	95,45	0,95	0,01	114,6	113,65	0,95	0,01
0,6014	92,4	90,59	1,81	0,02	109,6	107,14	2,46	0,02
0,5983	100,2	100,07	0,13	0,00	119,7	119,97	0,27	0,00
0,5999	117,9	119,90	2,00	0,02	142,9	143,41	0,51	0,00
0,6992	108,1	110,93	2,83	0,03	131,8	132,36	0,55	0,00
0,7019	138,2	140,64	2,44	0,02	168,4	169,44	1,04	0,01
0,7995	142,2	134,50	7,70	0,05	171,2	160,08	11,12	0,06
			1,30	**3,19**			**1,49**	**3,69**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.14 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + n-hexano(2) + tetralina(3) com parâmetro k_{ij} predito pela correlação de Gao et al., 1992 a 40° e 60°C

Temperatura (°C)			**40**				**60**	
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO2(1)+n-hexano(2)			0,0817	-0,0202	0,0989	0,0076		
Sistema CO2 (1)+tetralina(3)			0,0836	-0,0317	0,0783	-0,0287		
Sistema n-hexano(2)+tetralina(3)			0,00391	0	0,00391	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,1076	8,7	10,28	1,58	0,18	10,9	11,89	0,99	0,09
0,1117	8,7	11,18	2,48	0,28	11,1	12,85	1,75	0,16
0,1141	10,8	11,90	1,10	0,10	13,6	13,61	0,01	0,00
0,1092	10,4	12,45	2,05	0,20	13,1	14,23	1,13	0,09
0,1230	13,3	14,63	1,33	0,10	16,6	16,80	0,20	0,01
0,1358	14,4	16,84	2,44	0,17	18,2	19,42	1,22	0,07
0,1501	16,9	20,18	3,28	0,19	21,5	23,52	2,02	0,09
0,0990	11,6	13,97	2,37	0,20	14,4	16,13	1,73	0,12
0,1985	18,4	19,66	1,26	0,07	23,0	23,03	0,03	0,00
0,1996	23,4	25,33	1,93	0,08	29,6	29,82	0,22	0,01
0,2001	19,4	21,33	1,93	0,10	24,7	25,01	0,31	0,01
0,2009	18,1	18,54	0,44	0,02	22,5	21,79	0,71	0,03
0,2092	20,2	21,74	1,54	0,08	25,8	25,47	0,33	0,01
0,2075	22,3	24,61	2,31	0,10	28,0	28,97	0,97	0,03
0,2077	26,5	28,70	2,20	0,08	33,5	34,12	0,62	0,02
0,2996	27,4	27,23	0,17	0,01	34,6	33,10	1,50	0,04
0,2979	27,4	29,14	1,74	0,06	34,9	35,18	0,28	0,01
0,3065	30,8	32,31	1,51	0,05	39,1	39,14	0,04	0,00
0,3009	33,1	34,21	1,11	0,03	42,3	41,33	0,97	0,02
0,4026	36,0	36,95	0,95	0,03	46,4	46,38	0,02	0,00
0,4024	39,1	39,63	0,53	0,01	50,7	49,71	0,99	0,02
0,3977	41,2	42,76	1,56	0,04	53,3	53,61	0,31	0,01
0,4015	45,0	45,64	0,64	0,01	58,4	57,04	1,36	0,02
0,4998	46,2	46,14	0,06	0,00	60,3	59,45	0,85	0,01
0,5009	53,1	54,71	1,61	0,03	70,6	70,86	0,26	0,00
0,5002	57,7	58,43	0,73	0,01	76,9	75,66	1,24	0,02
0,6014	55,0	54,21	0,79	0,01	73,7	72,18	1,52	0,02
0,5983	58,8	58,96	0,19	0,00	78,8	78,98	0,18	0,00
0,5999	67,1	68,76	1,66	0,02	93,0	93,37	0,37	0,00
0,6992	62,3	62,72	0,42	0,01	84,7	86,52	1,82	0,02
0,7019	72,3	74,07	1,77	0,02	104,3	107,16	2,86	0,03
0,7995	72,3	70,49	1,81	0,02	106,6	101,05	5,55	0,05
			1,42	**7,37**			**1,01**	**3,23**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.15 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + n-hexano(2) + tetralina(3) com parâmetro k_{ij} predito pela correlação de Gao et al., 1992 a 80° e100°C

Temperatura (°C)			**80**		**100**			
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO2(1)+n-hexano(2)			0,1059	0,0185	0,1006	0,0090		
Sistema CO2 (1)+tetralina(3)			0,0747	-0,0310	0,07056	-0,02845		
Sistema n-hexano(2)+tetralina(3)			0,0039	0	0,0039	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,1076	13,3	14,29	0,99	0,07	15,9	17,58	1,68	0,11
0,1117	13,6	15,39	1,79	0,13	16,1	18,81	2,71	0,17
0,1141	16,5	16,37	0,13	0,01	19,4	19,95	0,55	0,03
0,1092	15,7	17,08	1,38	0,09	18,0	20,54	2,54	0,14
0,1230	20,1	20,12	0,02	0,00	23,6	24,09	0,49	0,02
0,1358	21,6	23,27	1,67	0,08	25,6	27,58	1,98	0,08
0,1501	26	28,40	2,40	0,09	28,7	32,96	4,26	0,15
0,0990	17,3	19,44	2,14	0,12	20,3	22,37	2,07	0,10
0,1985	27,9	27,68	0,22	0,01	32,7	33,28	0,58	0,02
0,1996	35,5	36,08	0,58	0,02	41,7	42,20	0,50	0,01
0,2001	29,9	30,11	0,21	0,01	33,1	36,01	2,91	0,09
0,2009	26,9	26,19	0,71	0,03	31,7	61,50	0,20	0,01
0,2092	31,3	30,68	0,62	0,02	36,4	36,74	0,34	0,01
0,2075	33,9	34,82	0,92	0,03	39,6	41,33	1,73	0,04
0,2077	40,3	41,35	1,05	0,03	47,1	47,79	0,69	0,01
0,2996	41,9	39,85	2,05	0,05	48,8	47,35	1,54	0,03
0,2979	42,5	43,28	0,78	0,02	49,9	50,94	1,04	0,02
0,3065	47,8	47,60	0,20	0,00	56,6	56,75	0,15	0,00
0,3009	51,4	50,54	0,86	0,02	60,6	59,84	0,76	0,01
0,4026	56,5	56,60	0,10	0,00	66,3	66,82	0,52	0,01
0,4024	61,9	60,99	0,91	0,01	72,8	72,42	0,38	0,01
0,3977	65,5	65,83	0,33	0,01	76,9	78,43	1,53	0,02
0,4015	72,0	70,77	1,23	0,02	84,0	84,05	0,05	0,00
0,4998	74,5	73,67	0,83	0,01	87,8	86,99	0,81	0,01
0,5009	87,9	89,32	1,42	0,02	104,5	106,58	2,08	0,02
0,5002	96,4	95,83	0,57	0,01	114,6	114,05	0,55	0,00
0,6014	92,4	90,95	1,45	0,02	109,6	107,57	2,03	0,02
0,5983	100,2	100,59	0,39	0,00	119,7	120,57	0,87	0,01
0,5999	117,9	120,36	2,46	0,02	142,9	143,87	0,97	0,01
0,6992	108,1	111,44	3,34	0,03	131,8	132,98	1,18	0,01
0,7019	138,2	141,30	3,10	0,02	168,4	170,05	1,65	0,01
0,7995	142,2	135,22	6,98	0,05	171,2	160,80	10,40	0,06
			1,31	**3,22**			**1,55**	**3,84**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.16 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + tetralina(2) + n-hexadecano(3) com parâmetro k_{ij}= 0 a 40° e 60°C

Temperatura (°C)			**40**				**60**	
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO_2(1)+tetralina(2)			0,0836	-0,0317	0,0783	-0,0287		
Sistema CO_2(1)+n-hexadecano(3)			0,0937	0,0078	0,0944	0,0125		
Sistema tetralina(2)+n-hexadecano(3)			0	0	0	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,1032	9,6	9,54	0,06	0,01	11,6	11,29	0,31	0,03
0,1091	10,6	12,05	1,43	0,13	13,3	14,26	0,96	0,07
0,0987	7,5	7,66	0,16	0,02	8,9	9,06	0,16	0,02
0,2025	18,4	18,60	0,20	0,01	22,3	22,35	0,05	0,00
0,2018	24,8	24,81	0,02	0,00	31,0	29,77	1,23	0,04
0,2036	15,1	15,98	0,88	0,06	18,3	19,13	0,83	0,05
0,3002	**33,6**	30,25	3,35	0,10	41,7	36,98	4,72	0,11
0,3020	25,8	25,37	0,43	0,02	31,7	30,88	0,82	0,03
0,4019	44,5	42,00	2,50	0,06	56,4	52,37	4,03	0,07
0,4007	37,5	36,94	0,56	0,01	46,0	45,75	0,25	0,01
0,4999	60,3	56,89	3,41	0,06	78,5	72,99	5,51	0,07
0,5002	55,8	52,00	3,80	0,07	72,0	66,19	5,81	0,08
0,6001	70,6	66,72	3,88	0,05	95,6	87,97	7,63	0,08
0,6010	66,1	62,42	3,68	0,06	87,4	81,29	6,11	0,07
0,5989	61,9	59,95	1,95	0,03	80,9	77,49	3,41	0,04
0,6999	76,9	74,01	2,89	0,04	105,7	99,77	5,93	0,06
0,7999	104,1	91,16	12,94	0,12	136,2	139,99	3,79	0,03
			2,48	**4,99**			**3,03**	**4,98**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.17 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + tetralina(2) + n-hexadecano(3) com parâmetro k_{ij}= 0 a 80° e 100°C

"continua"

Temperatura (°C)			**80**				**100**	
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO2(1)+tetralina(2)			0,0747	-0,0310	0,0706	-0,0285		
Sistema CO2 (1)+n-hexadecano(3)			0,0845	0,0090	0,0818	0,0119		
Sistema tetralina(2)+n-hexadecano(3)			0	0	0	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,1032	13,7	13,68	0,02	0,00	15,3	15,42	0,12	0,01
0,1091	16,0	17,24	1,27	0,08	18,4	19,42	1,06	0,06

“continuação”

0,0987	10,3	11,02	0,72	0,07	11,8	12,42	0,62	0,05
0,2025	26,1	27,04	0,96	0,04	29,6	30,69	1,09	0,04
0,2018	37,0	36,21	0,79	0,02	43,1	41,08	2,02	0,05
0,2036	21,5	23,17	1,67	0,08	24,4	26,23	1,83	0,08
0,3002	49,9	44,85	5,05	0,10	57,7	51,31	6,39	0,11
0,3020	37,6	37,28	0,32	0,01	42,6	42,40	0,20	0,00
0,4019	68,7	63,82	4,88	0,07	80,2	73,72	6,48	0,08
0,4007	54,8	55,28	0,48	0,01	62,8	63,45	0,65	0,01
0,4999	97,1	90,18	6,92	0,07	114,5	105,47	9,03	0,08
0,5002	87,9	80,82	7,08	0,08	102,8	93,87	8,93	0,09
0,6001	120,0	109,18	10,82	0,09	141,4	127,92	13,48	0,10
0,6010	108,1	98,96	9,14	0,08	127,3	115,50	11,80	0,09
0,5989	98,9	93,23	5,67	0,06	115,2	108,31	6,89	0,06
0,6999	132,5	120,61	11,89	0,09	153,8	141,19	12,61	0,08
0,7999	170,6	154,00	16,60	0,10	199,2	179,71	19,49	0,10
			4,96	**6,16**			**6,04**	**6,33**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.18 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + tetralina(2) + n-hexadecano(3) com parâmetro k_{ij} estimado a 40° e 60°C

“continua”

Temperatura (°C)			**40**				**60**	
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO2(1)+tetralina(2)			0,0836	-0,0317	0,0783	-0,0287		
Sistema CO2 (1)+n-hexadecano(3)			0,0937	0,0078	0,0944	0,0125		
Sistema tetralina(2)+n-hexadecano(3)			-0,0241	0	-0,0241	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM (%)	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM (%)
0,1032	9,6	9,87	0,27	0,03	11,6	11,65	0,05	0,00
0,1091	10,6	12,50	1,88	0,18	13,3	14,75	1,45	0,11
0,0987	7,5	7,78	0,28	0,04	8,9	9,19	0,29	0,03
0,2025	18,4	19,22	0,82	0,04	22,3	23,04	0,74	0,03
0,2018	24,8	25,57	0,73	0,03	31,0	30,62	0,38	0,01
0,2036	15,1	16,12	1,02	0,07	18,3	19,28	0,98	0,05
0,3002	33,6	31,43	2,17	0,06	41,7	38,34	3,36	0,08
0,3020	25,8	25,69	0,11	0,00	31,7	31,24	0,46	0,01
0,4019	44,5	43,72	0,78	0,02	56,4	54,42	1,98	0,04
0,4007	37,5	37,82	0,32	0,01	46,0	46,79	0,79	0,02
0,4999	60,3	59,17	1,13	0,02	78,5	75,89	2,61	0,03
0,5002	55,8	54,13	1,67	0,03	72,0	68,85	3,15	0,04
0,6001	70,6	69,73	0,87	0,01	95,6	92,09	3,51	0,04
0,6010	66,1	64,79	1,31	0,02	87,4	84,44	2,96	0,03

“continuação”

0,5989	61,9	61,17	0,73	0,01	80,9	79,08	1,82	0,02
0,6999	76,9	76,32	0,58	0,01	105,7	103,18	2,52	0,02
0,7999	104,1	113,16	9,06	0,09	136,2	139,94	3,74	0,03
			1,40	**3,92**			**1,81**	**3,61**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.19 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + tetralina(2) + n-hexadecano(3) com parâmetro k_{ij} estimado a 80° e 100°C

Temperatura (°C)			**80**		**100**			
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO2(1)+tetralina(2)			0,0747	-0,0310	0,0706	-0,0285		
Sistema CO2 (1)+n-hexadecano(3)			0,0845	0,0090	0,0818	0,0119		
Sistema tetralina(2)+n-hexadecano(3)			-0,0241	0	-0,0241	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,1032	13,7	14,10	0,40	0,03	15,3	15,86	0,56	0,04
0,1091	16,0	17,81	1,84	0,11	18,4	20,02	1,66	0,09
0,0987	10,3	11,17	0,87	0,08	11,8	12,58	0,78	0,07
0,2025	26,1	27,85	1,77	0,07	29,6	31,55	1,95	0,07
0,2018	37,0	37,20	0,20	0,01	43,1	42,13	0,97	0,02
0,2036	21,5	23,35	1,85	0,09	24,4	26,43	2,03	0,08
0,3002	49,9	46,44	3,46	0,07	57,7	53,03	4,67	0,08
0,3020	37,6	37,71	0,11	0,00	42,6	42,86	0,26	0,01
0,4019	68,7	66,23	2,47	0,04	80,2	76,36	3,84	0,05
0,4007	54,8	56,51	1,71	0,03	62,8	64,79	1,99	0,03
0,4999	97,1	93,68	3,42	0,04	114,5	109,30	5,20	0,05
0,5002	87,9	83,97	3,93	0,04	102,8	97,33	5,47	0,05
0,6001	120,0	114,13	5,87	0,05	141,4	133,28	8,12	0,06
0,6010	108,1	102,65	5,45	0,05	127,3	119,54	7,76	0,06
0,5989	98,9	95,06	3,84	0,04	115,2	110,31	4,89	0,04
0,6999	132,5	124,31	8,19	0,06	153,8	145,11	8,69	0,06
0,7999	170,6	162,89	7,71	0,05	199,2	188,06	11,14	0,06
			3,12	**5,02**			**4,12**	**5,31**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.20 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + tetralina(2) + n-hexadecano(3) com parâmetro k_{ij} predito pela correlação de Nishiumi et al., 1988 a 40° e 60°C

Temperatura (°C)			**40**				**60**	
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO2(1)+tetralina(2)			0,0836	-0,0317	0,0783	-0,0287		
Sistema CO2 (1)+n-hexadecano(3)			0,0937	0,0078	0,0944	0,0125		
Sistema tetralina(2)+n-hexadecano(3)			-0,0342	0	-0,0342	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,1032	9,6	10,01	0,41	0,04	11,6	11,80	0,20	0,02
0,1091	10,6	12,70	2,08	0,20	13,3	14,96	1,66	0,13
0,0987	7,5	7,83	0,33	0,04	8,9	9,25	0,35	0,04
0,2025	18,4	19,48	1,08	0,06	22,3	23,33	1,03	0,05
0,2018	24,8	25,89	1,06	0,04	31,0	30,98	0,02	0,00
0,2036	15,1	16,18	1,08	0,07	18,3	19,35	1,05	0,06
0,3002	**33,6**	31,94	1,66	0,05	41,7	38,93	2,77	0,07
0,3020	25,8	25,82	0,02	0,00	31,7	31,40	0,30	0,01
0,4019	44,5	44,46	0,04	0,00	56,4	55,31	1,09	0,02
0,4007	37,5	38,20	0,70	0,02	46,0	47,24	1,24	0,03
0,4999	60,3	60,18	0,12	0,00	78,5	77,17	1,33	0,02
0,5002	55,8	55,07	0,73	0,01	72,0	70,01	1,99	0,03
0,6001	70,6	71,09	0,49	0,01	95,6	93,96	1,64	0,02
0,6010	66,1	65,84	0,26	0,00	87,4	85,84	1,56	0,02
0,5989	61,9	61,70	0,20	0,00	80,9	79,77	1,13	0,01
0,6999	76,9	77,37	0,47	0,01	105,7	104,73	0,97	0,01
0,7999	104,1	125,49	21,39	0,21	136,2	146,58	10,38	0,08
			1,89	**4,20**			**1,69**	**3,45**

Fonte: O autor, 2015.

Tabela B.21 – Resultados da modelagem e desvios para sistema CO_2(1) + tetralina(2) + n-hexadecano(3) com parâmetro k_{ij} predito pela correlação de Nishiumi et al., 1988 a 80° e100°C

Temperatura (°C)			**80**				**100**	
Parâmetros			k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}		
Sistema CO2(1)+tetralina(2)			0,0747	-0,0310	0,0706	-0,0285		
Sistema CO2 (1)+n-hexadecano(3)			0,0845	0,0090	0,0818	0,0119		
Sistema tetralina(2)+n-hexadecano(3)			-0,0342	0	-0,0342	0		
x_1	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$	P^{exp} (bar)	P^{cal} (bar)	DAM (bar)	DRM $(\%)$
0,1032	13,7	14,28	0,58	0,04	15,3	16,05	0,75	0,05
0,1091	16,0	18,05	2,08	0,13	18,4	20,27	1,91	0,10
0,0987	10,3	11,24	0,94	0,09	11,8	12,65	0,85	0,07
0,2025	26,1	28,19	2,11	0,08	29,6	31,92	2,32	0,08
0,2018	37,0	37,62	0,62	0,02	43,1	42,58	0,52	0,01
0,2036	21,5	23,43	1,93	0,09	24,4	26,51	2,11	0,09
0,3002	49,9	47,13	2,77	0,06	57,7	53,77	3,93	0,07
0,3020	37,6	37,89	0,29	0,01	42,6	43,06	0,46	0,01
0,4019	68,7	67,29	1,41	0,02	80,2	77,51	2,69	0,03
0,4007	54,8	57,04	2,24	0,04	62,8	65,36	2,56	0,04
0,4999	97,1	95,21	1,89	0,02	114,5	110,97	3,53	0,03
0,5002	87,9	85,35	2,55	0,03	102,8	98,84	3,96	0,04
0,6001	120,0	116,35	3,65	0,03	141,4	135,67	5,73	0,04
0,6010	108,1	104,28	3,82	0,04	127,3	121,32	5,98	0,05
0,5989	98,9	95,85	3,05	0,03	115,2	111,17	4,03	0,04
0,7001	167,4	130,54	36,86	0,22	197	152,12	44,88	0,23
0,6999	132,5	125,95	6,55	0,05	153,8	146,83	6,97	0,05
0,7999	170,6	167,18	3,42	0,02	199,2	191,91	7,29	0,04
			2,35	**4,65**			**3,27**	**4,88**

Fonte: O autor, 2015.