

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANÁLISE DE EQUAÇÕES DE ESTADO PARA POLÍMEROS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ERLÍ JOSÉ PADILHA JÚNIOR

PORTO ALEGRE

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANÁLISE DE EQUAÇÕES DE ESTADO PARA POLÍMEROS

ERLÍ JOSÉ PADILHA JÚNIOR

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Materiais da Indústria Química: Polímeros

Orientador:

Prof. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, D.Sc.

Co-orientador:

Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

PORTO ALEGRE

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Análise de Equações de Estado para Polímeros*, elaborada por Erlí José Padilha Júnior, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Isabel Cristina Tessaro, D.Sc

Prof. Nilson Romeu Marcilio, D.Sc

Prof. Paulo Augusto Netz, D.Sc

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Nilo e Rafael, pela orientação, dedicação, apoio e coleguismo, e por tornarem possível a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade, e a todos os professores da pós-graduação pela excelência e dedicação na qualificação dos alunos.

Aos professores da comissão examinadora pela valiosa colaboração a este trabalho.

À minha amada família, base de tudo que faço; em especial a minha esposa, Camila, pelo incentivo, paciência e carinho, e a minha mãe, Teresinha, que me ensinou a perseguir meus ideais com dedicação e coragem.

Resumo

O estudo do comportamento termodinâmico de polímeros, através da relação pressão-volume-temperatura (PvT), é essencial para analisar os processos físicos que ocorrem durante o seu processamento e para prever as propriedades finais dos produtos. Existem diversos estudos que comparam a precisão de várias equações de estado (EdE) na descrição do comportamento termodinâmico de polímeros. Segundo a literatura, as que usualmente apresentam os melhores resultados são as equações teóricas dos modelos de célula e de vazios, e as equações empíricas Tait e Hartmann-Haque (HH). Entretanto, não há trabalhos que avaliem a qualidade da estimação dos parâmetros e a sensibilidade da predição das propriedades termodinâmicas com relação aos parâmetros das equações. Além disso, há poucos estudos que contemplem a predição dos coeficientes de expansão térmica e de compressão. Com base nessas observações, o objetivo deste estudo foi apresentar uma análise mais detalhada das equações de estado Tait, HH, MCM (modelo de célula modificado) e SHT (teoria de vazios simplificada) na predição do comportamento PvT de polímeros, para os estados físicos fundido e sólido. As EdE foram analisadas com relação à: (i) qualidade na estimação dos parâmetros, (ii) sensibilidade das suas predições para cada um dos seus parâmetros, (iii) qualidade na predição do volume específico, e (iv) qualidade na predição do coeficiente de expansão térmica isobárica e da compressibilidade isotérmica. Os resultados apontaram que todas as equações de estado proporcionaram uma descrição satisfatória do comportamento PvT no estado fundido, com uma leve superioridade da EdE Tait. As EdE apresentaram baixos desvios padrão na estimação dos parâmetros, sensibilidade paramétrica adequada e predições plausíveis do volume específico, do coeficiente de expansão térmica e da compressibilidade isotérmica, com exceção da EdE Tait que apresentou uma predição do coeficiente de expansão térmica que não está de acordo com o esperado teoricamente. No estado sólido, a equação de estado Tait exibiu desempenho semelhante ao apresentado para o estado fundido na predição de dados PvT. A EdE HH apresentou resultados satisfatórios para os polímeros amorfos e dificuldade no ajuste da curva PvT de polímeros semicristalinos.

Palavras-chave: equação de estado, comportamento PvT, polímero.

Abstract

The study of the pressure-volume-temperature (PvT) behavior of polymers is essential to the analysis of the physical processes that occur during processing, and to predict the properties of the final products. In literature, there are several studies that compare the accuracy of various equations of state (EoS) in describing the PvT behavior of polymers, indicating that the best results are usually obtained with the theoretical equations of cell and hole models, and the Tait and Hartmann-Haque (HH) empirical equations. However, most of these studies do not provide information about the quality of the estimated parameters or the sensitivity of the prediction of thermodynamic properties to the parameters of the equations. Furthermore, there are few studies exploring the prediction of thermal expansion and compression coefficients. Based on these observations, the objective of this study is to deepen the analysis of Tait, HH, MCM (modified cell model) and SHT (simplified hole theory) equations of state in prediction the PvT behavior of polymers, for molten and solid states. In this sense, the EoS were analyzed with respect to: (i) quality in the estimation of its parameters, (ii) sensitivity of their predictions to each of its parameters, (iii) quality of the prediction of the specific volume, and (iv) quality in the prediction of isobaric thermal expansion coefficient and isothermal compressibility. The results showed that all equations of state provided an adequate description of the PvT behavior in the molten state, with light superiority of the Tait EoS. All equations presented low standard deviations in the estimation of parameters, adequate sensitivity of its parameters and plausible prediction of specific volume, thermal expansion, and isothermal compression coefficients, except Tait EoS that show a prediction of the dependence of the thermal expansion coefficient with the temperature that is not in agreement with the theoretical expectations. In the solid state, the Tait equation exhibited performance similar to the one obtained for the molten state. HH EoS showed a satisfactory result for amorphous polymers and a difficulty in fitting the PvT curve of semicrystalline polymers.

Keywords: equation of state, PvT behavior, polymer.

Sumário

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xv
Lista de Símbolos	xvii
1 Introdução	1
1.1 Motivação e Objetivos	1
1.2 Estrutura do Trabalho	3
2 Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica	5
2.1 Comportamento PvT de Polímeros Puros	5
2.2 Equações de Estado para Polímeros	11
2.2.1 Equações de Estado Empíricas	13
2.2.1.1 Equação de Estado Tait	13
2.2.1.2 Equação de Estado Hartmann-Haque (HH)	15
2.2.1.3 Equação de Estado Sanchez-Cho (SC)	16
2.2.1.4 Equações de Estado Cúbicas (EdEC)	17
2.2.2 Equações de Estado Teóricas	19
2.2.2.1 Modelo de Célula (<i>Cell Model</i>)	19
2.2.2.2 Modelo de Rede (<i>Lattice-Fluid Model</i>)	22
2.2.2.3 Modelo de Vazios (<i>Hole Model</i>)	24
2.2.2.4 Modelo de Perturbação (<i>Perturbation Model</i>)	26
2.3 Aplicação das Equações de Estado nas Propriedades Termodinâmicas de Polí- meros	30
2.4 Dados e Metodologias para Estimacão de Parâmetros de Equações de Estado para Polímeros	36
2.4.1 Estimacão de Parâmetros a partir de Dados Experimentais	36

2.4.2	Estimação de Parâmetros a partir do Método de Contribuição de Grupos	38
2.5	Considerações Finais	39
3	Metodologia	41
3.1	Estimação de Parâmetros	41
3.1.1	Método de Mínimos Quadrados	44
3.1.2	Análise Estatística da Estimação dos Parâmetros	44
3.2	Análise de Sensibilidade	46
3.3	Análise Estatística da Qualidade da Predição do Volume Específico	47
3.3.1	Módulo do Desvio Relativo Médio	48
3.3.2	Coeficiente de Determinação	48
3.3.3	Teste de Significância Estatística	48
3.3.4	Desvio Percentual	49
3.4	Análise da Qualidade da Predição dos Coeficientes de Expansão Térmica Isobárica e de Compressão Isotérmica	49
4	Resultados e Discussão	51
4.1	Estudo Preliminar	51
4.2	Análise Estatística da Estimação de Parâmetros	53
4.3	Análise Estatística da Qualidade da Predição do Volume Específico	68
4.4	Análise de Sensibilidade	73
4.5	Análise da Qualidade da Predição dos Coeficientes de Expansão Térmica Isobárica e de Compressão Isotérmica	82
5	Conclusões e Sugestões	87
5.1	Conclusões	87
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	88
	Referências Bibliográficas	89
	Anexo 1 - Formalismo das Equações de Estado	99

Lista de Figuras

2.1 Estrutura morfológica dos polímeros	6
2.2 Formato do diagrama PvT	7
2.3 Diagrama PvT com a influência da pressão	8
2.4 Diagrama PvT com a influência da taxa de resfriamento em polímero semicristalino	9
2.5 Coeficiente de expansão térmica x temperatura para o poliestireno a 30 atm	10
2.6 Compressibilidade isotérmica x temperatura para poliisobutileno e polipropileno a pressão atmosférica	11
2.7 Diagrama esquemático do conceito do modelo de célula para alteração do volume pela mudança da pressão ..	20
2.8 Exemplo bidimensional de um fluido puro baseado no modelo de rede	23
2.9 Diagrama esquemático do conceito do modelo de vazios para alteração do volume pela mudança da pressão	24
2.10 Molécula de forma de haltere do modelo PCOR	27
2.11 Formação de uma molécula no modelo PC-SAFT	29
2.12 Ilustração do procedimento de mínimos quadrados	38
4.1 Diagrama PvT correlacionado pela EdE HH	67
4.2 Diagrama PvT correlacionado pela EdE Tait	67
4.3 Desvio percentual (%) na predição do volume específico do PC	71
4.4 Desvio percentual (%) na predição do volume específico do iPP	72
4.5 Sensibilidade normalizada do volume específico em relação aos parâmetros da equação de estado Tait em pressões constantes ..	77
4.6 Sensibilidade normalizada do volume específico em relação aos parâmetros da equação de estado Tait em temperaturas constantes ..	78
4.7 Sensibilidade normalizada do volume específico em relação aos parâmetros da equação de estado HH em pressões constantes ..	79
4.8 Sensibilidade normalizada do volume específico em relação aos parâmetros da equação de estado MCM em pressões constantes ..	80

4.9 Sensibilidade normalizada do volume específico em relação aos parâmetros da equação de estado SHT em pressões constantes	81
4.10 Coeficiente de expansão térmica isobárica para polímeros amorfos predita pelas EdE	82
4.11 Coeficiente de expansão térmica isobárica para polímeros semicristalinos predita pelas EdE	83
4.12 Compressibilidade isotérmica para polímeros amorfos predita pelas EdE	84
4.13 Compressibilidade isotérmica para polímeros semicristalinos predita pelas EdE	84

Lista de Tabelas

2.1 Interpretação dos parâmetros usados na equação de estado Tait para polímeros amorfos	15
3.1 Informações relevantes sobre os dados PvT experimentais utilizados para os polímeros amorfos	42
3.2 Informações relevantes sobre os dados PvT experimentais utilizados para os polímeros semicristalinos	43
4.1 Informações relevantes sobre os dados PvT experimentais utilizados para os polímeros empregados no estudo preliminar	52
4.2 Módulo do desvio relativo médio na predição do volume específico e procedência dos parâmetros das equações de estado analisadas no estudo preliminar	52
4.3 Parâmetros estimados das equações de estado para polímeros amorfos	54
4.4 Parâmetros estimados das equações de estado para polímeros semicristalinos .	55
4.5 Desvio padrão percentual para os parâmetros estimados das equações de estado para polímeros amorfos (%)	56
4.6 Desvio padrão percentual para os parâmetros estimados das equações de estado para polímeros semicristalinos (%)	57
4.7 Matriz de correlação entre os parâmetros estimados da EdE Tait	59
4.8 Matriz de correlação entre os parâmetros estimados da EdE HH	62
4.9 Matriz de correlação entre os parâmetros estimados da EdE MCM	63
4.10 Matriz de correlação entre os parâmetros estimados da EdE SHT	64
4.11 Resultados estatísticos das EdE na correlação do volume específico no estado fundido	65
4.12 Resultados estatísticos das EdE na correlação do volume específico no estado sólido	66
4.13 Resultados estatísticos das EdE na predição do volume específico no estado fundido	68
4.14 Teste F das EdE na predição do volume específico no estado fundido	68

4.15 Resultados estatísticos das EdE na predição do volume específico no estado sólido	69
4.16 Teste F das EdE na predição do volume específico no estado sólido	70
4.17 Sensibilidade normalizada do volume específico dos polímeros em relação aos parâmetros das equações de estado	74

Lista de Símbolos

a_i	Coeficiente das séries de potência na densidade
a_{mm}	Parâmetro do grupo polimérico (EdE PCOR) (MPa.cm ⁶ /mol ²)
a	Parâmetro de energia coesiva (EdEC) (Pa.m ⁶ /mol ²)
a	Energia livre de Helmholtz molar (J/mol)
\tilde{a}	Energia livre de Helmholtz reduzida
A	Constante do potencial de Lennard-Jones
A	Energia livre de Helmholtz (J/mol)
b	Parâmetro de co-volume (EdEC) (m ³ /mol)
b	Parâmetros da equação de estado Tait
\tilde{b}	Constante da equação de estado SC
b_i	Coeficiente das séries de potência na densidade
b_m	Parâmetro do grupo polimérico (EdE PCOR) (cm ³ /mol)
b_0	Constante universal da equação PR-S
B	Constante do potencial de Lennard-Jones
B	Parâmetro de Tait (EdE Tait) (MPa)
B_0	Módulo <i>bulk</i> isotérmico (EdE HH e SC) (MPa)
B_1	Constante da equação de estado SC
c	Grau de liberdade
c	Parâmetro segmentar
c_m	Parâmetro do grupo polimérico (EdE PCOR)
C	Constante universal da equação de estado Tait
C_1	Expressão de compressibilidade
d_i	Diâmetro do segmento do componente i (Å)
dp	Desvio percentual (%)
e	Erro

E	Módulo do desvio relativo médio (%)
E_i	Energia no estado i (J)
E_0	Energia potencial (J)
f	Modelo matemático
F	Teste F
F_c	F calculado
F_{tab}	F tabelado
g_{ij}^{hs}	Função de distribuição radial do fluido de esferas rígidas
G_α	Matriz G
h	Perturbação da derivada numérica
H_α	Matriz Hessiana
I_1, I_2	Parâmetro da energia livre de Helmholtz referente a dispersão
k	Constante de Boltzmann (J/K)
m	Número médio de segmentos na mistura
M	Massa molar (g/mol)
n	Número de pontos analisados
np	Número de parâmetros estimados
N	Quantidade de moléculas
N_0	Número de sítios vazios
N_r	Número total de sítios
P	Pressão (MPa)
\tilde{P}	Pressão adimensional das equações de estado
P^*	Pressão reduzida das equações de estado (MPa)
P_0	Pressão interna na isoterma zero (MPa)
P_T	Pressão térmica (MPa)
q	Constante da equação de estado MCM
qz	Número de vizinhos mais próximos de sítios por cadeia
q_{ext}	Função de partição externa

q_{int}	Função de partição interna
$q_{rot,vib}$	Função de partição rotacional e vibracional
Q	Função de partição canônica
Q_{atr}	Função de partição de força atrativa
Q_{comb}	Fator combinatorial
Q_{rot}	Função de partição rotacional
Q_{tra}	Função de partição translacional
Q_{vib}	Função de partição vibracional
r	Quantidade de segmentos
r	Variáveis dependentes (saídas medidas)
r	Grau de liberdade
r	Número de sítios da rede ocupado por r-mero
r	Número de repetições
rN	Quantidade de sítios
$r_{i,j}$	Coefficiente de correlação
R	Separação entre meros
R	Constante universal dos gases (J/(mol.K))
R^2	Coefficiente de determinação
s	Número de contatos por segmento
s	Número de segmento por molécula
S	Função objetivo
T	Temperatura (K)
\bar{T}	Parâmetro da equação de estado Tait (K)
\tilde{T}	Temperatura adimensional das equações de estado
T^*	Temperatura reduzida das equações de estado (K)
T_c	Temperatura de cristalização (K)
T_g	Temperatura vítrea (K)
T_m	Temperatura de fusão (K)

T_0	Temperatura na pressão zero da equação de estado HH (K)
T_t	Temperatura de transição da equação de estado Tait (K)
v	Volume específico (cm ³ /g)
\tilde{v}	Volume adimensional das equações de estado
v^*	Volume reduzido das equações de estado
v^*	Volume de um sítio
v_c	Volume da célula
v_i	Volume específico experimental (cm ³ /g)
\hat{v}_i	Volume específico predito pelo modelo (cm ³ /g)
\bar{v}_i	Média aritmética dos volumes específicos experimentais (cm ³ /g)
v_0	Volume molar (EdE PR-S) (cm ³ /mol)
v_0	Volume específico na pressão zero (EdE HH) (cm ³ /g)
v_0	Volume específico na pressão zero (EdE Tait) (cm ³ /g)
v_t	Volume específico da fase cristalina (EdE Tait) (cm ³ /g)
V	Volume total do sistema
V_f	Volume livre
V_α	Matriz de covariância dos parâmetros
V_ε	Matriz de covariância dos erros experimentais
x	Pontos experimentais
x_i	Fração molar do componente i
y	Fração de sítios ocupados na estrutura
y	Fração de empacotamento (EdE PCOR)
y	Variável dependente
y_i	Valor experimental
\hat{y}_i	Valor predito pelo modelo
\tilde{y}	Modelo genérico
z	Número de coordenadas
Z	Fator de compressibilidade

Letras Gregas

α	Coeficiente de expansão térmica isobárica (1/K)
α	Valores esperados para os parâmetros
α	Parâmetro não esférico da equação de estado PCOR
α_i	Parâmetro
$\hat{\alpha}$	Parâmetros reais do modelo
γ	Constante geométrica do modelo de célula
δ	Expoente da equação da estado HH
δ	Parâmetro de flexibilidade do r-mero
ϵ	Energia de interação (EdE PC-SAFT) (J)
ϵ	Energia de interação de mero-mero
ϵ	Desvios experimentais
$\tilde{\epsilon}$	Erro de predição
ζ_n	Função de massa específica definida para equação de estado PC-SAFT
η	Energia de interação segmento-segmenro
η	Fator de empacotamento
κ	Compressibilidade isotérmica (1/MPa)
Λ	Comprimento de onda de Broglie
ρ	Massa específica (g/cm ³)
$\tilde{\rho}$	Massa específica reduzida
σ	Raio por segmento (Å)
$\sigma_{i,i}$	Desvio padrão
σ^2	Variância
σ_{ede}^2	Variância da predição das equações de estado
σ_{exp}^2	Variância dos dados experimentais
σ_i^2	Variância do parâmetro
$\sigma_{i,j}^2$	Covariância entre os parâmetros
τ	Número de simetria

ϕ	Potencial de interação
Φ	Matriz de sensibilidade
Φ^*	Matriz de sensibilidade normalizada
ω	Constante da equação de estado SC
ω	Volume de sítio da estrutura do modelo de vazios
$\tilde{\omega}$	Volume reduzido de sítio da estrutura do modelo de vazios

Sobrescritos

T	Transposta
-----	------------

Subscritos

0	Propriedade avaliada na pressão de referência P_0
<i>disp</i>	Contribuição dispersiva
<i>exp</i>	Valor experimental
<i>i</i>	Relativo à espécie <i>i</i>
<i>hc</i>	Contribuição da cadeia rígida
<i>hs</i>	Contribuição da esfera rígida
<i>j</i>	Relativo à espécie <i>j</i>
<i>m</i>	Estado fundido
<i>res</i>	Residual
<i>s</i>	Estado sólido

Siglas

CM	Equação de estado Prigogine (modelo de célula)
EdE	Equação de estado
EdEC	Equação de estado cúbica
EOC	Poli(etileno-1-octeno)

EoS	<i>Equation of state</i>
FOV	Equação de estado Flory-Orwoll-Vrij
GC	<i>Group Contribution</i> (contribuição de grupos)
GCCOR	<i>Group Contribution Chain-of-State</i>
GCFOV	Contribuição de grupos para equação de estado FOV
GCMCM	Contribuição de grupos para equação de estado MCM
GVPV	Contribuição de grupos para equação de estado de Panayiotou e Vera
GCSHT	Contribuição de grupos para equação de estado SHT
GCSL	Contribuição de grupos para equação de estado SL
HDPE	Polietileno de alta densidade
HH	Equação de estado Hartmann-Haque
iPP	Polipropileno isotático
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLE	<i>Liquid-liquid equilibria</i> (equilíbrio líquido-líquido)
LPE	Polietileno linear
MCM	Equação de estado Dee-Walsh (modelo de célula modificado)
MNSJ	Equação de estado Midha-Nanda-Simha-Jain
PA6	Poliamida 6
PBD	Polibutadieno
PBED	Poli(benzil-éter) dendrímero
PBS-B	Poli(butileno-succinato) ramificado
PC	Policarbonato
PCHMA	Poli(ciclohexil-metacrilato)
PCOR	Equação de estado <i>Polymer Chain-of-Rotators</i>
PC-SAFT	Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PE	Polietileno
PEG	Poli(etileno-glicol)

PEGE	Poli(etileno-glicol-éter)
PEGME	Poli(etileno-glicol-metil-éter)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PES	Poli(éter sulfona)
PHSC	Equação de estado <i>Perturbed Hard-Sphere Chain</i>
PLA	Polilactato
PLJC	Equação de estado <i>Perturbed Lennard-Jones Chain</i>
PMMA	Poli(metil-metacrilato)
PnBMA	Poli(n-butil-metacrilato)
PO	Fenóxi
PoMS	Poli(o-metil-estireno)
PP	Polipropileno
PPG	Poli(propileno-glicol)
PPO	Poli(óxido de propileno)
PR	Equação de estado Peng-Robinson
PR-LT	Equação de estado Peng-Robinson com parâmetros de Louli e Tassios
PR-S	Equação de estado Peng-Robinson com parâmetros de Staudt
PS	Poliestireno
PVME	Poli(vinil-metil-éter)
PvT	Pressão-volume-temperatura
SAFT	Teoria Estatística de Fluidos Associativos
SC	Equação de estado Sanchez-Cho
SL	Equação de estado Sanchez-Lacombe
SRK-W	Equação de estado Soave-Redlich-Kwong com parâmetros de Wang
TPT	Teoria Termodinâmica da Perturbação
VLE	<i>Vapor-liquid equilibria</i> (equilíbrio líquido-vapor)
vT	Curva volume específico x temperatura

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e Objetivos

Os processos de transformação de materiais poliméricos são realizados através da imposição de alterações de temperatura e pressão. Na análise e modelagem desses processos é essencial o conhecimento do comportamento termodinâmico, através da relação pressão-volume-temperatura (PvT), a fim de entender os processos físicos que ocorrem durante o processamento e de prever as propriedades finais dos produtos. Para os polímeros, os estados de equilíbrio são os estados fundido e em solução, e estes podem ser usualmente representados adequadamente por equações de estado (EdE). O estado sólido é, no mínimo, um estado de quase-equilíbrio, já que as propriedades dependem das condições de solidificação, como taxa de resfriamento e pressão, fato que dificulta a sua descrição por meio de EdE. Numerosas equações de estado para polímeros têm sido desenvolvidas para descrever o comportamento PvT. Essas equações podem ser classificadas em empíricas e teóricas (ZOLLER, 1989; RODGERS, 1993).

Dentre os vários modelos empíricos desenvolvidos para polímeros, pode-se citar como os mais importantes as equações de estado Tait (RODGERS, 1993), Hartmann-Haque (HH) (HARTMANN; HAQUE, 1985) e Sanchez-Cho (SC) (SANCHEZ; CHO, 1995). No caso das equações de estado teóricas, as mais relevantes

são: as equações do modelo de célula (PRIGOGINE et al., 1953; FLORY; ORWOLL; VRIJ, 1964; DEE; WALSH, 1988), a EdE Sanchez-Lacombe (SL) (SANCHEZ; LACOMBE, 1976), as equações do modelo de vazios (SIMHA; SOMCYNKY, 1969; ZHONG; WANG; LU, 1993), a equação PCOR (*Polymer Chain-of-Rotators*) (SY-SIONG-KIAO et al., 1996) e a EdE PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*) (GROSS; SADOWSKI, 2000; 2001).

Na literatura, encontram-se diversos estudos que comparam a precisão das equações de estado na descrição do comportamento PvT de polímeros (ZOLLER, 1989; RODGERS, 1993; SY-SIONG-KIAO et al., 1996; WANG et al., 1997; CHIEW et al., 2000; CHEN et al., 2009; SATO et al., 2007). Dentre as várias equações estudadas as que apresentaram os melhores resultados foram as equações teóricas dos modelos de células e de vazios, e as equações empíricas Tait e Hartmann-Haque. Entretanto, estes trabalhos apenas analisaram as EdE na predição do volume específico no estado fundido.

Os parâmetros das equações são normalmente estimados a partir de dados PvT. Em uma ampla variedade de trabalhos emprega-se o método de mínimos quadrados para estimar os parâmetros (SANCHEZ; LACOMBE, 1976; SANCHEZ; LACOMBE, 1978; HARTMANN; HAQUE, 1985; OUGIZAWA et al., 1989; WALSH; DEE, 1989; HUANG; RADOSZ, 1990; OUGIZAWA et al., 1991; RODGERS, 1993; SONG et al., 1994; CHO; SANCHEZ, 1995; CHIEW et al., 2000; JEON et al., 2000; GROSS; SADOWSKI, 2001; BROZA et al., 2005; WANG et al., 2006; SIMHA; UTRACKI, 2010). Entretanto, esses estudos não avaliam a qualidade da estimação dos parâmetros. Uma estimação completa deve fornecer, além de estimativas para os parâmetros, as suas variâncias e covariâncias. Com isso, é possível verificar se o modelo é adequado. Além disso, não há trabalhos que avaliem a sensibilidade que os parâmetros das equações causam na predição das propriedades termodinâmicas. A análise de sensibilidade tem a finalidade de observar como os parâmetros influenciam o sistema.

Na análise e modelagem termodinâmica dos processos de transformação de polímeros é essencial conhecer, além do volume específico, os coeficientes de

expansão térmica e de compressão. Estes são importantes para a simulação desses processos, pois estão presentes nas equações governantes de conservação de massa e de energia (PATCHARAPHUN, 2006). A predição desses coeficientes a partir de equações de estado é pouco explorada. Podem-se destacar os trabalhos de Utracki (2009c; 2010), em que são analisadas a predição da expansividade térmica e da compressibilidade pelas equações de estado do modelo de vazios. Nestes trabalhos, Utracki analisou os métodos de aquisição desses coeficientes de duas formas: através de ajuste de dados PvT experimentais por funções polinomiais, as quais são derivadas posteriormente; e pela diferenciação direta dos dados PvT usando técnicas de interpolação.

Com base nessas observações, o objetivo deste trabalho é comparar as equações de estado Tait, HH, MCM e SHT na predição do comportamento PvT de polímeros. As EdE são analisadas com relação à: (i) qualidade na estimação dos seus parâmetros, (ii) sensibilidade das suas predições para cada um dos seus parâmetros, (iii) qualidade na predição do volume específico, e (iv) qualidade na predição do coeficiente de expansão térmica isobárica e da compressibilidade isotérmica. Essas análises são realizadas em ambos os estados físicos, visto que na modelagem do processo de transformação de materiais poliméricos o comportamento sólido, mesmo não sendo um estado de equilíbrio, é tão importante quanto o estado fundido. Dessa maneira, baseados nas análises utilizadas, pretende-se verificar as principais características das equações de estado mais utilizadas, permitindo indicar a equação mais apropriada para modelar o comportamento PvT de polímeros.

1.2 Estrutura do Trabalho

Esta dissertação é dividida em cinco capítulos. Neste Capítulo foi apresentada a motivação e os objetivos do presente trabalho.

Para contextualizar o assunto abordado, no Capítulo 2 é exposta uma ampla revisão sobre o comportamento PvT de polímeros e as principais equações de estado

empregadas. Além disso, é discutido sobre os dados e metodologias aplicadas para a estimação dos parâmetros das EdE.

No Capítulo 3 são exibidas as metodologias utilizadas para a estimação dos parâmetros, análise de sensibilidade e avaliação da predição do comportamento PvT pelas EdE.

Os resultados e discussão do estudo comparativo das equações de estado são relatados no Capítulo 4.

Por fim, no Capítulo 5, estão apresentadas as conclusões e sugestões para estudos futuros, inferidas durante o desenvolvimento desta dissertação.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentadas informações sobre o comportamento PvT de polímeros puros e uma revisão bibliográfica sobre as principais equações de estado empregadas para polímeros, bem como a aplicação e metodologia de estimação dos parâmetros dessas equações.

2.1 Comportamento PvT de Polímeros Puros

O conhecimento do comportamento termodinâmico é essencial para a análise e modelagem do processo de transformação de materiais poliméricos, tais como processo de moldagem de injeção, extrusão e termoformagem. A sua compreensão, através da relação pressão-volume-temperatura, é fundamental para entender os processos físicos que ocorrem durante o processamento e prever as propriedades finais dos produtos (PANTANI et al., 2005).

O volume específico do polímero durante o processo de injeção é influenciado por parâmetros de processamento, como temperatura, pressão, taxa de resfriamento/aquecimento, configuração das cadeias poliméricas e fluxo induzido. Por outro lado, a variação do volume específico do polímero em função das condições de processamento é uma das variáveis determinantes da intensidade de

alguns defeitos que ocorrem em produtos injetados, como encolhimento, empenamento e rechupe, que causam tensões residuais que afetam a estabilidade dimensional, propriedades mecânicas e óticas (ZUIDEMA; PETERS; MEIJER, 2001).

O comportamento termodinâmico de polímeros puros depende da estrutura morfológica, que pode ser amorfa ou semicristalina. Em polímeros amorfos, as macromoléculas estão orientadas aleatoriamente e estão entrelaçadas. Nos polímeros semicristalinos, as moléculas exibem um empacotamento regular e ordenado em determinadas regiões, como mostra a Figura 2.1 (BRINSON; BRINSON, 2008).

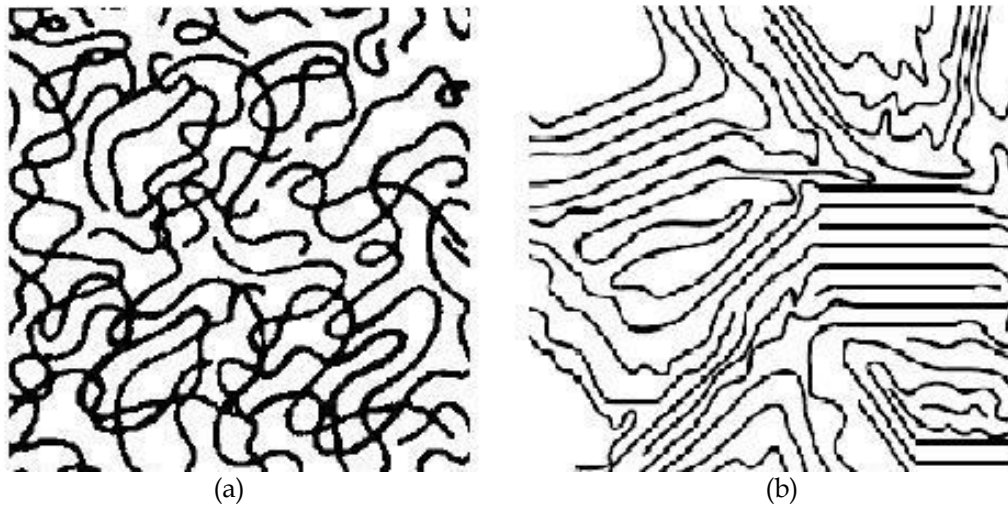


Figura 2.1. Estrutura morfológica dos polímeros: (a) amorfos e (b) semicristalinos (CHANDA; ROY, 2007; BRINSON; BRINSON, 2008).

Polímeros amorfos geralmente produzem artefatos com encolhimento isotrópico. Além de exibirem uma larga faixa de amolecimento quando aquecidos acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g), possuem viscosidade decrescente até que o ponto ideal de processamento seja atingido. A T_g é a temperatura média na qual as cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade, durante o aquecimento de um material polimérico. Abaixo desta temperatura, as cadeias do polímero são rígidas.

Diferentemente dos polímeros amorfos, os semicristalinos geralmente apresentam encolhimento anisotrópico. Os materiais semicristalinos possuem temperatura de fusão (T_m), que é a temperatura média na qual desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos durante o aquecimento. Abaixo da T_m

o polímero está em um estado sólido com características de material rígido e resistente, enquanto que acima da temperatura de fusão a estrutura cristalina está dissolvida e o polímero flui normalmente. As macromoléculas dos polímeros semicristalinos, a partir do estado fundido, sob resfriamento, alcançam a temperatura de cristalização (T_c), se organizando espacialmente de forma regular, e permitindo a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela). Diferentemente das substâncias simples, a T_m e a T_c podem não apresentar o mesmo valor, pois além dos aspectos termodinâmicos, fatores cinéticos atuam na fusão e cristalização (CHANDA; ROY, 2007).

Na Figura 2.2, pode-se ver de forma esquemática a curva PvT de um polímero amorfo e de um semicristalino.

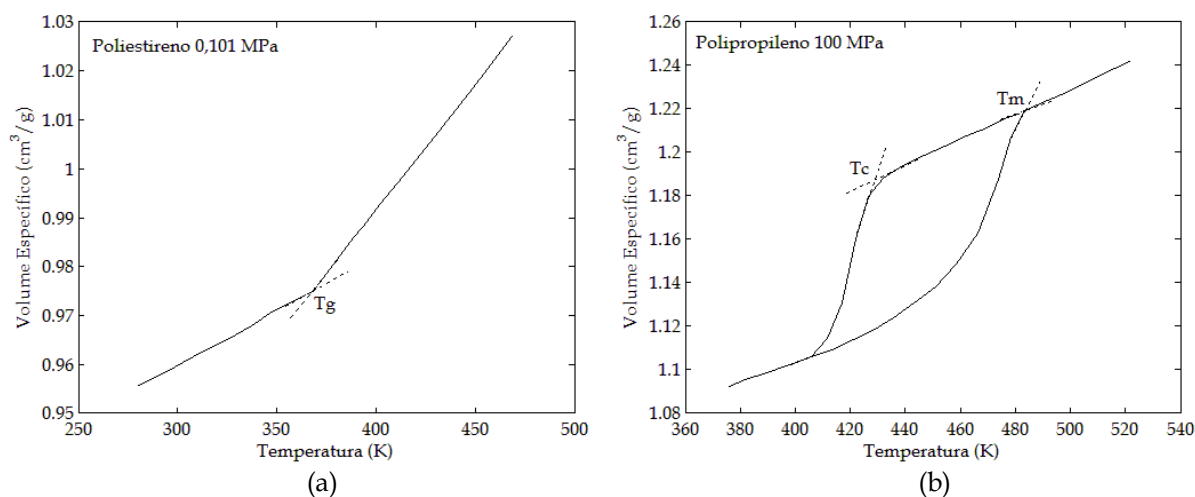


Figura 2.2. Formato do diagrama PvT: (a) polímero amorfo e (b) polímero semicristalino (adaptado de UTRACKI, 2007; ZOLLER; FAKHREDDINE, 1994).

Para os polímeros amorfos, a inflexão na curva acontece na temperatura de transição vítrea. Na Figura 2.2, pode-se notar que no polímero semicristalino há uma mudança brusca de volume específico. Esta diminuição no volume específico com o resfriamento deve-se à cristalização, onde ocorre o arranjo mais ordenado das cadeias poliméricas no retículo cristalino. A taxa na qual o polímero é resfriado influencia no grau de cristalinidade obtido. No caso de processo de aquecimento, o aumento súbito do volume dos polímeros semicristalinos corresponde à fusão dos cristais (ZOLLER; FAKHREDDINE, 1994; CHANDA; ROY, 2007).

Observa-se na Figura 2.3 que, tanto para polímeros amorfos como semicristalinos, o aumento da pressão (no sentido da curva superior à inferior) acarreta menor variação no volume específico, reduzindo a contração do polímero.

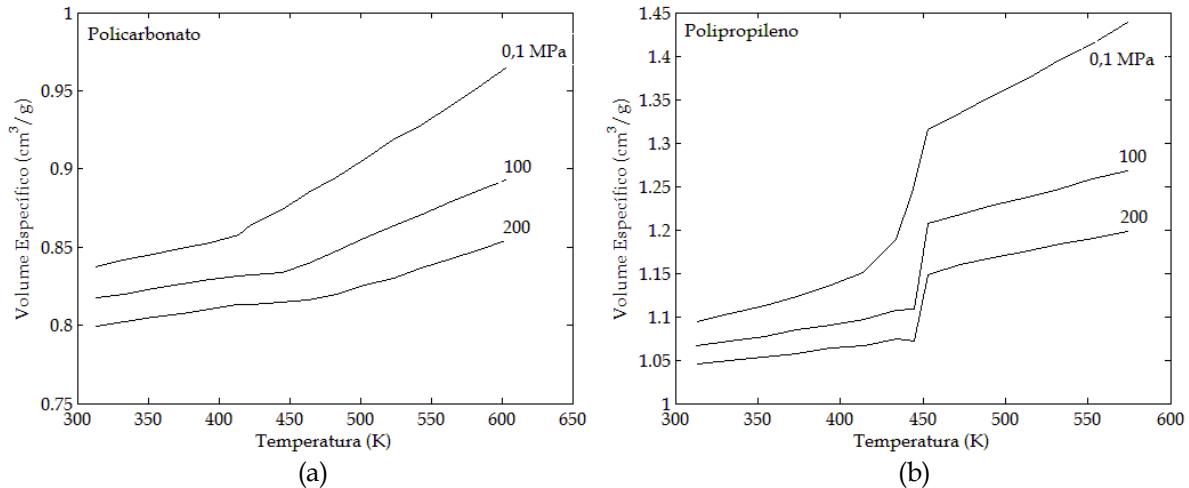


Figura 2.3. Diagrama PvT com a influência da pressão: (a) polímero amorfo e (b) polímero semicristalino (adaptado de SATO et al., 1997).

A particularidade do comportamento PvT para polímeros é a região de transição entre o estado sólido e fundido, sendo fortemente dependente das condições de medição. Para polímeros amorfos, temperatura e pressão influenciam no volume específico. Para polímeros semicristalinos, no entanto, o volume específico também é influenciado pela estrutura cristalina. Esta estrutura é influenciada pela pressão, temperatura, taxa de resfriamento, configuração das cadeias poliméricas e pelo fluxo induzido. Dessa forma, para polímeros semicristalinos, o volume específico tem de estar relacionado com a pressão, temperatura, taxa de aquecimento/resfriamento e estado cristalino. Consequentemente, os dados PvT são dependentes do método de medição (ZOLLER; FAKHREDDINE, 1994; ROGELJ; KRAJNC, 2008).

Um fator a ser considerado na diferença entre volumes específicos de polímeros semicristalinos é a cinética de cristalização. A cinética de cristalização é afetada fortemente pela taxa de resfriamento. Os volumes específicos de polímeros semicristalinos no estado fundido não apresentam diferença significativa ao variar a taxa de resfriamento. Na Figura 2.4, observa-se que o volume específico é afetado a

partir da temperatura de cristalização: com o incremento da taxa de resfriamento, aumenta-se o volume específico (VAN DER BEEK; PETERS; MEIJER, 2005).

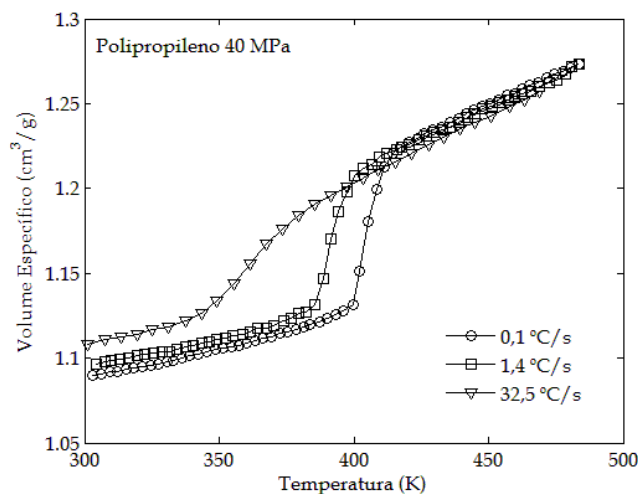


Figura 2.4. Diagrama PvT com a influência da taxa de resfriamento em polímero semicristalino (adaptado de VAN DER BEEK; PETERS; MEIJER, 2005).

O coeficiente de expansão térmica e a compressibilidade, propriedades importantes no processamento de polímeros, podem ser obtidos pelas curvas PvT.

O coeficiente de expansão térmica isobárica (α) é definido como:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (2.1)$$

onde v é o volume específico, T é a temperatura e P é a pressão, sendo α definido à pressão constante.

A expansão de um material sob aquecimento é um fenômeno que depende das forças internas, principalmente das intermoleculares. Com o aquecimento os átomos do material aumentam a frequência e a amplitude de vibração e, como as forças de repulsão são sempre maiores que as de atração, a distância média entre as moléculas aumenta. Os polímeros possuem menor expansividade que as moléculas de menor massa, sendo que aqueles que possuem ligações químicas fortes são os que apresentam o coeficiente de expansão térmica mais baixo (VAN KREVELEN; TE NIJENHUIS, 2009; PADILHA, 1997).

Apesar da importância prática do coeficiente de expansão térmica isobárica e do conhecimento de alguns aspectos gerais sobre seu comportamento em polímeros, dados experimentais relativos a este parâmetro são muito escassos na literatura, sendo que na maioria dos casos, o que se tem são estimativas obtidas a partir de dados PvT (UTRACKI, 2009c; 2010). A Figura 2.5 mostra o único conjunto de dados experimentais de coeficiente de expansão térmica de polímero encontrado na revisão bibliográfica, que é relativo a um poliestireno a uma pressão de 30 atm (KAMASA et al., 2005).

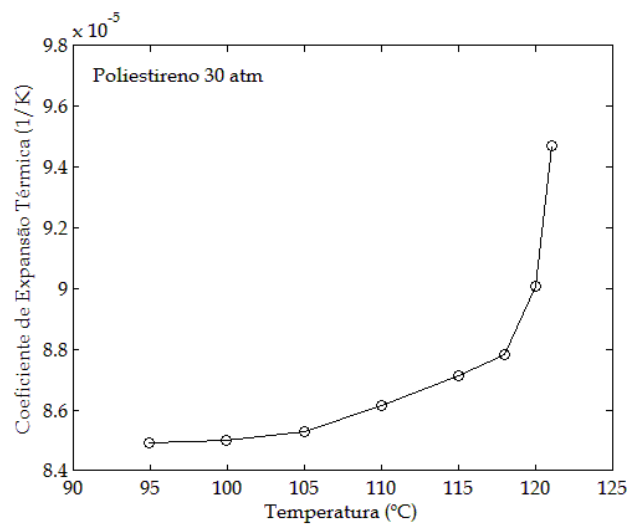


Figura 2.5. Coeficiente de expansão térmica x temperatura para o poliestireno a 30 atm. Determinado por dilatometria de multifrequência (adaptado de KAMASA et al., 2005).

A compressibilidade isotérmica (κ) é definida como:

$$\kappa = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (2.2)$$

onde o sinal negativo indica a diminuição do volume com o aumento da pressão, sendo κ definido à temperatura constante (WINTERBONE, 1997).

Da mesma maneira, dados experimentais relativos à compressibilidade isotérmica são insuficientes na literatura. A Figura 2.6 mostra o comportamento do coeficiente de compressão isotérmica referente ao poliisobutileno e ao polipropileno

a pressão atmosférica, retirado do único conjunto de dados experimentais encontrado na revisão bibliográfica (KRISHNAMOORTI et al., 1996).

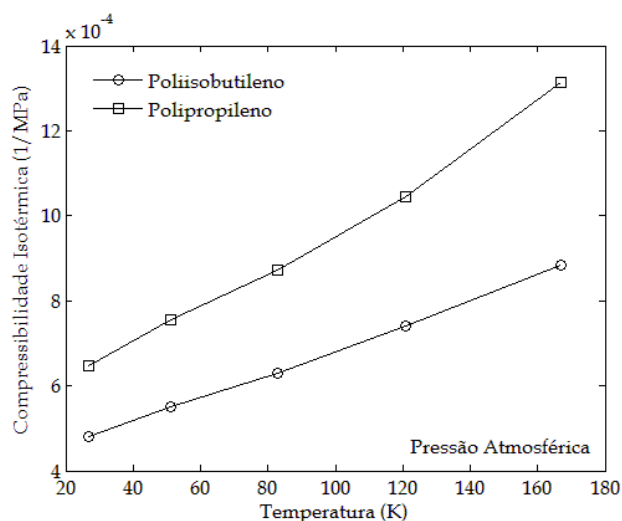


Figura 2.6. Compressibilidade isotérmica x temperatura para poliisobutileno e polipropileno a pressão atmosférica (adaptado de KRISHNAMOORTI et al., 1996).

2.2 Equações de Estado para Polímeros

Diversas equações de estado têm sido desenvolvidas para representar o comportamento PvT de polímeros. As equações são divididas em duas categorias: empíricas e teóricas (ZOLLER, 1989; RODGERS, 1993).

As equações empíricas são baseadas em ajustes de dados de pressão-volume-temperatura experimentais, onde, usualmente, os parâmetros não têm significado físico. Possivelmente, umas das equações de estado mais empregadas para modelar a relação PvT de polímeros seja a equação Tait (RODGERS, 1993). Esta equação é puramente empírica, e foi originalmente proposta para a água. Atualmente, através de diversas modificações, tem sido aplicada para uma ampla variedade de substâncias. Hartmann e Haque (1985) desenvolveram uma EdE empírica que combina a função da pressão térmica de Pastine e Warfield, a isobárica de pressão zero de Simha e Somcynsky e a dependência empírica do volume com a pressão térmica. Sanchez e Cho (1995) propuseram uma equação de estado empírico-teórica baseada no princípio de superposição de temperatura-pressão. Essa equação foi

formulada combinando a dependência do volume específico e do módulo *bulk* na pressão zero com a temperatura através da equação de Padé (*Universal Padé*).

As equações de estado teóricas para polímeros são baseadas na mecânica estatística, sendo classificadas em quatro grupos: modelo de célula (*cell model*), modelo de rede (*lattice-fluid model*), modelo de vazios (*hole model*) e modelo de perturbação (*perturbation model*) (LAMBERT et al., 2000). Prigogine et al. (1953) propuseram uma equação de estado para polímeros por meio do tratamento dos modos externos do modelo de célula de Lennard-Jones e Devonshire. Flory, Orwoll, e Vrij (1964) modificaram a equação de Prigogine usando um potencial de núcleo rígido e geometria cúbica simples. Dee e Walsh (1988) alteraram o formalismo apresentado por Prigogine, em que o potencial e o volume do segmento eram acoplados pela escolha da geometria da célula. Para dissociar o modelo a partir de uma geometria específica, foi introduzido um fator numérico. Simha e Somcynsky (1969) introduziram vazios no modelo de células, baseados no conceito de que a expansão térmica de líquidos é principalmente devido a vazios, i.e., as células vazias, enquanto as alterações de volume das células também são permitidas. Uma equação adicional foi introduzida para expressar a fração de células ocupadas. Ambas as equações devem ser resolvidas simultaneamente, o que complica substancialmente o uso da equação de estado para propriedades derivadas. Zhong, Wang e Lu (1993) simplificaram a teoria de Simha e Somcynsky, através da utilização de uma função exponencial para as frações de células ocupadas. Sanchez e Lacombe (1976) desenvolveram a teoria de rede a partir do fator combinatorial de Guggenheim para as configurações das cadeias moleculares em uma estrutura. A equação de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) foi desenvolvida a partir da generalização do modelo de perturbação de Wertheim (CHAPMAN et al., 1990; HUANG; RADOSZ, 1990), descrevendo as cadeias moleculares através da união de segmentos esféricos, sendo escrita em termos da energia livre de Helmholtz residual. A modificação mais significativa do modelo SAFT foi desenvolvida por Gross e Sadowski (2000; 2001), sendo denominada PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*), na qual dividiram as interações moleculares entre repulsão e atração.

2.2.1 Equações de Estado Empíricas

As equações de estado empíricas são formuladas com base em argumentos fenomenológicos; sugerem uma correspondência ou uma relação entre o volume, pressão e temperatura. As equações de estado Tait, Hartmann-Haque (HH) e Sanchez-Cho (SC) são consideradas as mais importantes nessa categoria. As equações de estado cúbicas (EdEC) para polímeros podem ser classificadas como equações empíricas.

2.2.1.1 Equação de Estado Tait

A equação de estado Tait é puramente empírica. A equação Tait relaciona o volume específico, $v(T, P)$, em termos do volume específico na pressão zero, $v_o(T, 0)$, do parâmetro de Tait, $B(T)$, e do termo $v_t(T, P)$, podendo ser escrita como:

$$v(T, P) = v_o(T, 0) \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right] + v_t(T, P) \quad (2.3)$$

O parâmetro C é independente da temperatura e da pressão, sendo uma constante universal igual a 0,0894 (NANDA; SIMHA, 1964). O parâmetro de Tait, $B(T)$, é uma função da temperatura e de duas constantes do material.

Nos polímeros semicristalinos, há uma grande diminuição do volume específico quando resfriado, devido ao efeito de cristalização. Schmidt e Menges (CHANG et al., 1996) introduziram o termo $v_t(T, P)$ para representar a variação do volume específico por causa da cristalização.

Para polímeros no estado fundido (temperaturas maiores que a temperatura de transição):

$$v_o = b_{1m} + b_{2m} \bar{T} \quad (2.4a)$$

$$B(T) = b_{3m} \exp(-b_{4m} \bar{T}) \quad (2.4b)$$

$$v_t(T, P) = 0 \quad (2.4c)$$

onde os parâmetros de b_{1m} a b_{4m} são constantes dos materiais e \bar{T} é calculada por:

$$\bar{T} = T - b_5 \quad (2.5)$$

e b_5 é a temperatura de transição na pressão zero.

Para polímeros no estado sólido (temperaturas menores que a temperatura de transição):

$$v_o = b_{1s} + b_{2s}\bar{T} \quad (2.6a)$$

$$B(T) = b_{3s}\exp(-b_{4s}\bar{T}) \quad (2.6b)$$

$$v_t(T, P) = b_7\exp(b_8\bar{T} - b_9P) \quad (2.6c)$$

onde os parâmetros de b_{1s} a b_{4s} são constantes dos materiais; e os parâmetros de b_7 a b_9 são parâmetros particulares de polímeros semicristalinos e descrevem a forma da transição da temperatura de fusão ou de cristalização.

A temperatura de transição fundido-sólido (que representa a temperatura de transição vítrea para polímeros amorfos, e a temperatura de fusão ou de cristalização para polímeros semicristalinos) para a seleção das equações a serem utilizadas, pode ser calculada por:

$$T_t(P) = b_5 + b_6P \quad (2.7)$$

onde b_6 é coeficiente de variação da temperatura de transição com a pressão.

A maioria dos parâmetros utilizados na equação Tait têm significados físicos específicos. A Tabela 2.1 apresenta a interpretação dos parâmetros usados na equação de estado Tait para polímeros amorfos.

Tabela 2.1. Interpretação dos parâmetros usados na equação de estado Tait para polímeros amorfos (CHANG et al., 1996).

Parâmetro	Significado físico
b_{1m}	Volume específico do estado fundido na temperatura de transição da pressão zero
b_{2m}	Inclinação da curva vT (volume x temperatura) do estado fundido na pressão zero
b_{1s}	Volume específico do estado sólido na temperatura de transição da pressão zero
b_{2s}	Inclinação da curva vT do estado sólido na pressão zero
b_5	Temperatura de transição vítrea na pressão zero
b_6	Coefficiente de variação da temperatura de transição com a pressão

2.2.1.2 Equação de Estado Hartmann-Haque (HH)

A equação de estado Hartmann-Haque combina a função da pressão térmica de Pastine e Warfield, a isobárica de pressão zero de Simha e Somcynsky e a dependência empírica do volume com a pressão térmica (HARTMANN; HAQUE, 1985).

Hartmann e Haque consideraram o formalismo apresentado por Pastine e Warfield para a pressão térmica, no qual assume que as macromoléculas se movem livremente dentro dos limites de um cilindro rígido. Os modos vibracionais transversais das cadeias produzem uma pressão que é proporcional ao *momentum* médio dos segmentos que têm uma amplitude suficientemente grande para atingirem o limite do cilindro.

A pressão térmica foi suplementada com um valor de volume a pressão zero, empregando a representação da equação de estado de Simha e Somcynsky à pressão zero.

Empregando a dependência empírica do volume com a pressão térmica juntamente com as relações da pressão térmica e interna, Hartmann e Haque

obtiveram a seguinte equação de estado que descreve o comportamento PvT de polímeros nos estados fundido e sólido:

$$\tilde{P}\tilde{v}^5 = \tilde{T}^{3/2} - \ln\tilde{v} \quad (2.8)$$

onde os parâmetros \tilde{P} , \tilde{v} e \tilde{T} são pressão, volume específico e temperatura reduzidos, respectivamente, que para polímeros fundidos são definidos como:

$$\tilde{P} = \frac{P}{B_{0m}} \quad (2.9a)$$

$$\tilde{v} = \frac{v}{v_{0m}} \quad (2.9b)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T_{0m}} \quad (2.9c)$$

e para polímeros no estado sólido:

$$\tilde{P} = \frac{P}{B_{0s}} \quad (2.10a)$$

$$\tilde{v} = \frac{v}{v_{0s}} \quad (2.10b)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T_{0s}} \quad (2.10c)$$

onde v_0 e T_0 são os parâmetros característicos, definidos como o volume específico e temperatura, respectivamente, extrapolados para a pressão zero; e B_0 é identificado como o módulo *bulk* isotérmico extrapolado para a temperatura e pressão zero (HARTMANN; HAQUE, 1985).

2.2.1.3 Equação de Estado Sanchez-Cho (SC)

A equação de estado Sanchez-Cho é uma equação empírico-teórica baseada no princípio de superposição de temperatura-pressão. A equação SC foi formulada

combinando a dependência do volume específico (v_0) e do módulo *bulk* (B_0) na pressão zero com a temperatura através da equação de Padé (*Universal Padé*):

$$\tilde{v} = \frac{1}{(1 - \tilde{T})} \exp \left\{ \frac{\omega}{(1 - \omega)B_1} \left[1 - \left(1 + \frac{B_1 \tilde{P} e^{\tilde{b}\tilde{T}}}{\omega} \right)^{1-\omega} \right] \right\} \quad (2.11)$$

onde $B_1 = 10,2$, $\omega = 0,9$ e $\tilde{b} = 9$ são constantes universais, sendo B_1 independente da temperatura. As variáveis adimensionais são definidas como:

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} \quad (2.12a)$$

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*} \quad (2.12b)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (2.12c)$$

Os parâmetros característicos v^* e P^* estão relacionados com o volume e densidade de energia coesiva de van der Waals. A equação de Sanchez-Cho fornece o volume como uma função explícita da temperatura e da pressão, como é mostrada na Equação 2.15. A equação Sanchez-Cho é útil em extrapolações para altas pressões e verificações na região de pressão negativa (CHO; SANCHEZ, 1995; CHO; SANCHEZ, 1999).

2.2.1.4 Equações de Estado Cúbicas (EdEC)

Em 1873, van der Waals propôs uma equação de estado para representação do comportamento PvT de substâncias puras. Esta equação surge como a primeira equação de estado cúbica (EdEC), sendo suficientemente capaz de interpretar (qualitativamente) as propriedades termodinâmicas das substâncias puras e das misturas (KORETSKY, 2007). Nos últimos anos, as equações de estado cúbicas foram estendidas para prever o comportamento PvT de polímeros puros. Louli e Tassios (2000) propuseram a utilização da equação de estado cúbica Peng-Robinson com parâmetros adequados (PR-LT) para prever o comportamento de polímeros puros. Nesse trabalho foram fornecidos parâmetros da equação para diferentes tipos de

polímeros, e foi assumido que são independentes do peso molecular. Da mesma forma, Wang (2007) propôs a utilização da equação de estado cúbica Soave-Redlich-Kwong com parâmetros adequados (SRK-W) para ser aplicada em polímeros puros. Staudt et al. (2010) apresentaram uma alternativa para o cálculo do termo atrativo da equação de estado cúbica Peng-Robinson (PR-S) que tenha dependência com a temperatura, para a utilização dessa equação de estado na representação do comportamento PvT de polímeros puros, baseando-se nos estudos de Sanchez e Cho (1995). Essas equações são aplicadas, normalmente, para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor (VLE - *vapor-liquid equilibria*) de soluções poliméricas.

Equação de Estado de Peng-Robinson com parâmetros de Staudt (PR-S)

Staudt et al. (2010) propuseram a utilização da equação de estado cúbica de Peng-Robinson (PR) para prever o comportamento de polímeros puros. A EdEC PR-S é representada por:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.13)$$

onde a é o parâmetro de energia coesiva, b é o parâmetro de co-volume e R é a constante universal dos gases. O parâmetro a é calculado por:

$$a = \left(\frac{RT}{v_0 - b} \right) [v_0 + b(1 - \sqrt{2})][v_0 + b(1 + \sqrt{2})] \quad (2.14)$$

onde v_0 é o volume molar em função da temperatura, representado por:

$$v_0 = \frac{M}{\rho^* \left(1 - \frac{T}{T^*} \right)} \quad (2.15)$$

onde M é a massa molar do polímero, ρ^* e T^* são a massa específica e a temperatura características. Esses dois parâmetros característicos são os mesmos da EdE SC.

O parâmetro de co-volume é representado por:

$$b = b_0 \frac{M}{\rho^*} \quad (2.16)$$

onde b_0 é uma constante universal para todos os polímeros, com valor de 1,17 (STAUDT et al., 2010).

2.2.2 Equações de Estado Teóricas

As equações de estado teóricas são diferenciadas na forma de descrever as forças existentes entre as moléculas. Em princípio, essas forças podem ser calculadas a partir da mecânica quântica, com a hipótese de que essas forças obedecem a uma lei de potencial empírica, como o potencial de esfera rígida ou de Lennard-Jones. Normalmente, envolve a função de partição canônica, Q , que é um somatório de distribuição de Boltzmann de energias de todos os estados possíveis do sistema, formulada como:

$$Q = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2.17)$$

onde E_i é a energia no estado i e k é a constante de Boltzmann. Uma vez que a função de partição foi especificada, a equação de estado é determinada de acordo com a relação padrão da mecânica estatística:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial v} \right)_{T,N} \quad (2.18)$$

onde N representa a quantidade de moléculas. A expressão resultante da pressão em função da temperatura e do volume é a equação de estado.

2.2.2.1 Modelo de Célula (*Cell Model*)

O modelo de célula considera que as moléculas do polímero possuem dois conjuntos distintos de modos que contribuem para a função de partição, modos internos e externos, associado com movimentos internos das moléculas e interações intermoleculares, respectivamente. Essa separação conceitual dos modos foi proposta

por Prigogine et al. (1953). Entretanto, apenas os modos externos afetam as propriedades PvT do sistema.

Neste formalismo, o polímero consiste em um sistema que contém N moléculas, cada uma dividida em r segmentos, ou meros. Cada mero possui $3c$ graus de liberdade, onde $c (< 1)$ é uma constante, representando as restrições intermoleculares nos segmentos, tendo um total de rN sítios. Uma molécula ocupa r sítios de estruturas vizinhas. A compressibilidade e a expansão térmica do sistema são explicadas apenas pelas mudanças no volume celular. A Figura 2.7 esquematiza o conceito do modelo de célula para alteração do volume por mudança da pressão.

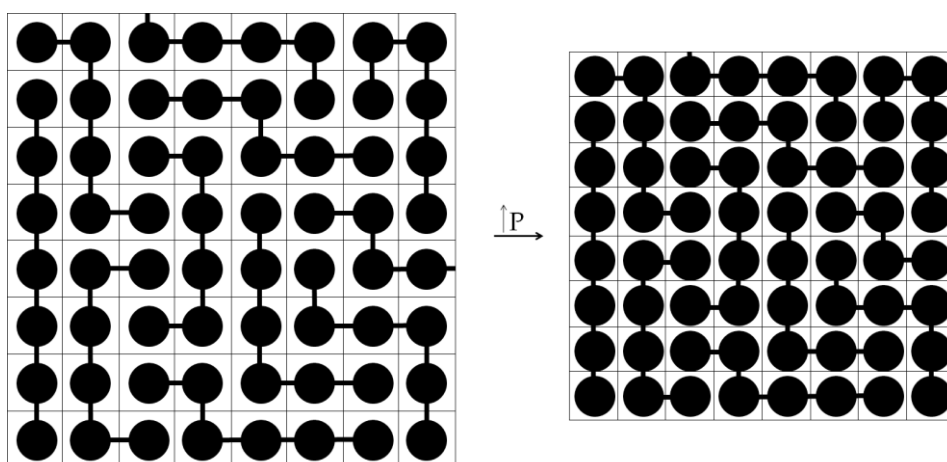


Figura 2.7. Diagrama esquemático do conceito do modelo de célula para alteração do volume pela mudança da pressão. Hexâmeros são distribuídos ao longo da estrutura (adaptado de CONDO; RADOSZ, 1996).

As equações de estado do modelo célula se diferem na escolha das expressões para descrever a geometria segmentar e a energia potencial para o volume da célula.

Equação de Estado de Prigogine (*Cell Model* – CM)

A aproximação de Prigogine et al. (1953) para a geometria segmentar é baseada em um arranjo de face centrada cúbica e emprega como energia potencial a de Lennard-Jones. Dessa forma, a equação de estado para o modelo de célula de Prigogine (CM) é representada por:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 0,8909} - \frac{2}{\tilde{T}} \left(\frac{1,2045}{\tilde{v}^2} - \frac{1,011}{\tilde{v}^4} \right) \quad (2.19)$$

onde os parâmetros reduzidos são definidos como:

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} = \frac{v^* P}{ckT^*} \quad (2.20a)$$

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*} \quad (2.20b)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{ckT}{s\eta} \quad (2.20c)$$

sendo os parâmetros característicos indicados por *; onde s é o número de contatos por segmento e η é a energia de interação segmento-segmento.

Equação de Estado de Flory, Orwoll e Vrij (FOV)

A equação de estado Flory-Orwoll-Vrij (FOV) (FLORY; ORWOLL; VRIJ, 1964) para fluidos puros é uma versão simplificada do modelo de célula de Prigogine. Em vez de usar uma geometria de face centrada cúbica, assume-se uma geometria cúbica simples. Para a energia potencial, Flory, Orwoll e Vrij propuseram uma expressão baseada no potencial de núcleo rígido.

Com essas modificações, a equação de estado FOV é escrita da seguinte forma:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{(\tilde{v}^{1/3} - 1)} - \frac{1}{(\tilde{T}\tilde{v})} \quad (2.21)$$

onde os parâmetros reduzidos e característicos são definidos conforme as Equações 2.20a-c (FLORY; ORWOLL; VRIJ, 1964).

Equação de Estado de Dee e Walsh (*Modified Cell Model* – MCM)

Dee e Walsh (1988b) modificaram o formalismo apresentado por Prigogine, em que o potencial e o volume do segmento eram acoplados pela escolha da geometria

da célula. Para dissociar o modelo a partir de uma geometria específica, foi introduzido um fator numérico, q , que dimensiona o volume do segmento em termo do volume livre.

Este fator foi determinado para ser constante para vários polímeros, sendo igual a 1,07. Estes dados resultam na equação de estado MCM:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 0,8909q} - \frac{2}{\tilde{T}} \left(\frac{1,2045}{\tilde{v}^2} - \frac{1,011}{\tilde{v}^4} \right) \quad (2.22)$$

onde os parâmetros reduzidos e característicos são definidos pelas Equações 2.20a-c (DEE; WALSH, 1988b).

A Equação 2.22 é formalmente idêntica à equação de estado CM, com exceção ao fator q , que pode ser visto como uma correção para o volume do segmento.

2.2.2.2 Modelo de Rede (*Lattice-Fluid Model*)

No modelo de rede, as células vazias são introduzidas na estrutura para descrever a mudança extra na entropia do sistema como uma função do volume e da temperatura. O tamanho da estrutura é fixado de modo que as variações de volume só podem ocorrer pelo surgimento de novos vazios sobre a estrutura. Sanchez e Lacombe realizaram um cálculo do gradiente para avaliar a função de partição. Encontraram para o parâmetro segmentar c o valor de 1, portanto, não é necessário recorrer à idéia de uma separação de modos internos e externos (RODGERS, 1993).

Equação de Estado de Sanchez e Lacombe (SL)

Como nos modelos de célula, a equação de estado Sanchez-Lacombe (SL) (SANCHEZ; LACOMBE, 1976, 1978) para a cadeia de líquidos também é baseada no modelo de estrutura incompressível, mas a compressibilidade é introduzida de maneira diferente. A rede é ocupada por meros e sítios de células vazias (Figura 2.8).

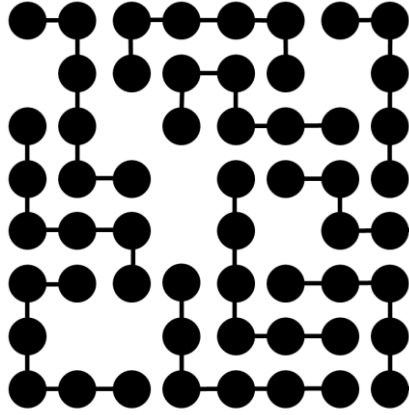


Figura 2.8. Um exemplo bidimensional de um fluido puro baseado no modelo de rede. Hexâmeros são distribuídos ao longo da rede, mas não possuem todos os sítios ocupados. A fração de sítios ocupados é denotada por $\tilde{\rho}$ (SANCHEZ; LACOMBE, 1978).

A energia da estrutura depende apenas de interações dos vizinhos mais próximos. Para um componente puro, a única energia de interação não-zero é a energia de interação de par mero-mero (ε). A energia de interação vazio-mero e vazio-vazio são zero. O modelo de rede assume mistura aleatória de vazios e meros.

Dessa maneira, a equação de estado Sanchez-Lacombe (SL) é representada por:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{1}{r} - \left[1 + \tilde{v} \ln \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}} \right) \right] - \frac{1}{\tilde{T}\tilde{v}} \quad (2.23)$$

onde a pressão e a temperatura reduzidas e características são definidas por:

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} = \frac{Pv^*}{\varepsilon^*} \quad (2.24a)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{k_B T}{\varepsilon^*} \quad (2.24b)$$

onde $\varepsilon^* = z\varepsilon/2$ e r é o número de sítios da rede ocupado por meros. Como r continua explícito na equação de estado reduzida, um princípio de estado correspondente simples, não é, em geral, satisfeito. No entanto, para um polímero líquido, r tende ao infinito, e a equação de estado pode ser simplificada para:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = - \left[1 + \tilde{v} \ln \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}} \right) \right] - \frac{1}{\tilde{T}\tilde{v}} \quad (2.25)$$

2.2.2.3 Modelo de Vazios (*Hole Model*)

O modelo de vazios descreve o comportamento termodinâmico de materiais poliméricos no estado líquido, combinando dois métodos para representá-lo. O primeiro método consiste em incluir vazios na estrutura, e o segundo, em variar o volume da célula. A Figura 2.9 representa o conceito do modelo de vazios para alteração do volume por mudança da pressão.

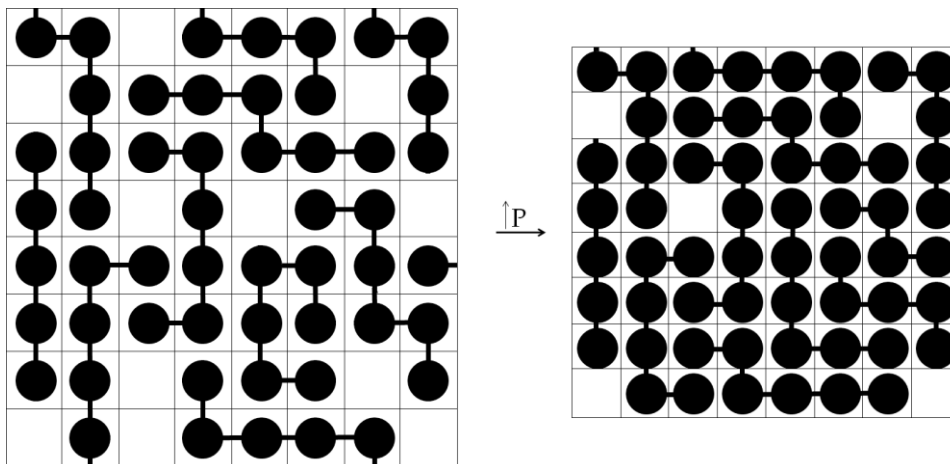


Figura 2.9. Diagrama esquemático do conceito do modelo de vazios para alteração do volume pela mudança da pressão. Hexâmeros são distribuídos ao longo da estrutura (adaptado de CONDO; RADOSZ, 1996).

Equação de Estado de Simha e Somcynsky (SS)

Simha e Somcynsky (SIMHA; SOMCYNKY, 1969; SIMHA, 1977) assumiram uma face centrada cúbica para a geometria segmentar. A expressão resultante para esse caso é uma média linear sobre o volume livre. Resultando no somatório da contribuição *solid-like*, que é análoga ao volume livre da expressão no modelo de célula de Prigogine; e da contribuição *gas-like*, fazendo lembrar o volume livre de um gás ideal. Para a energia da estrutura é utilizada a expressão derivada usando o potencial de Lennard-Jones.

A equação de estado resultante é:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{(y\tilde{v})^{1/3}}{(y\tilde{v})^{1/3} - 0,8909y} - \frac{2}{\tilde{v}\tilde{T}} \left[\frac{1,2045}{y\tilde{v}} - \frac{1,011}{(y\tilde{v})^3} \right] \quad (2.26)$$

$$\frac{s}{3c} \left[1 + \frac{\ln(1-y)}{y} \right] = - \frac{\left[\frac{1}{3}(y\tilde{v})^{\frac{1}{3}} - 0,8909y \right]}{\left[(y\tilde{v})^{\frac{1}{3}} - 0,8909y \right]} + \frac{y}{6\tilde{T}} \left[\frac{2,408}{(y\tilde{v})^2} - \frac{3,033}{(y\tilde{v})^4} \right] \quad (2.27)$$

onde y é a fração de sítios ocupados. O modelo de célula original é recuperado quando $y = 1$.

Assim, dadas a temperatura e pressão reduzidas, as Equações 2.26 e 2.27 são resolvidas simultaneamente para y e \tilde{v} . A relação c/s , que aparece explicitamente na Equação 2.27, pode ser calculada a partir das quantidades características por:

$$\frac{c}{s} = \frac{P^* v^*}{kT^*} \quad (2.28)$$

Os parâmetros reduzidos e característicos são definidos por:

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} = \frac{Psv^*}{qz\varepsilon} \quad (2.29a)$$

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*} = \frac{v}{rNv^*} \quad (2.29b)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{ckT}{qz\varepsilon} \quad (2.29c)$$

onde qz é a quantidade de células vizinhas. O volume por segmento, $v = V/rN$, é diferente do volume por célula, ω . O volume reduzido de sítio da estrutura $\tilde{\omega}$ está relacionado com o volume reduzido, \tilde{v} , por $\tilde{\omega} = y\tilde{v}$.

Uma desvantagem deste modelo é a complexidade de resolução da equação resultante. Simha (1977) sugeriu uma aproximação para representar a equação de estado SS:

$$\tilde{v} = 0,9018 \exp(23,835\tilde{T}^{3/2}) \{1 - 0,089 \ln[1 + 1,0472\tilde{P} \exp(49,22\tilde{T})]\} \quad (2.30)$$

Equação de Estado da Teoria de Vazios Simplificada (*Simplified Hole Theory – SHT*)

A principal dificuldade na solução da equação de estado SS é a complexidade da expressão para a fração local ocupada (Equação 2.27). Para minimizar este inconveniente, Zhong et al. (1993) recorreram à teoria de defeitos térmicos de um cristal imperfeito para introduzir vazios em líquidos, derivando uma equação simples para representar a fração de sítios ocupados:

$$y = 1 - e^{-c/2sT} \quad (2.31)$$

Pela análise preliminar de Simha e Somcynsky (1969), a razão (c/s) pode ser considerada como uma constante, definida como 1,04 (ZHONG et al., 1993). Portanto a Equação 2.31, pode ser representada por:

$$y = 1 - e^{-0,52/\tilde{T}} \quad (2.32)$$

Dessa forma, Zhong et al. (1993) derivaram uma equação de estado, em termos da expressão de fração de sítios ocupados:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{(y\tilde{v})^{1/3}}{(y\tilde{v})^{1/3} - 0,9165y} - \frac{2}{\tilde{v}\tilde{T}} \left[\frac{1,1394}{y\tilde{v}} - \frac{1,5317}{(y\tilde{v})^3} \right] \quad (2.33)$$

Os parâmetros reduzidos e característicos são definidos conforme as Equações 2.29a-c.

2.2.2.4 Modelos de Perturbação

Os modelos de perturbação utilizam um sistema simples como referência. O sistema real e o sistema de referência são diferenciados através de termos de correção, denominados de termos de perturbação, e são frequentemente baseados em modelos semiempíricos. A complexidade e magnitude destas perturbações são dependentes do grau de precisão com que o termo de referência é especificado (DARIVA; OLIVEIRA, 2005).

Equação de Estado PCOR

Embora as equações de estado teóricas do modelo de célula, de rede e de vazios, e as equações empíricas possam descrever o comportamento PvT de polímeros, dados experimentais normalmente são requeridos para estimar os parâmetros. Consequentemente, essas equações não são totalmente preditivas. Não é de esperar que a equação de correlação para estes parâmetros será bem sucedida, uma vez que essas equações de estado não reconhecem a estrutura essencialmente desordenada dos fluidos poliméricos. Com esses argumentos, Sy-Siong-Kiao et al. (1996), desenvolveram a equação de estado *Polymer Chain-of-Rotators* (PCOR), que descreve as cadeias poliméricas como rotores a partir da função de partição de rotação. A EdE expressa a repulsão dos modos de rotação do movimento em relação à atração dos segmentos moleculares como processos que determinam o comportamento termodinâmico de polímero fundido. As moléculas nesse modelo são representadas por halteres (Figura 2.10).

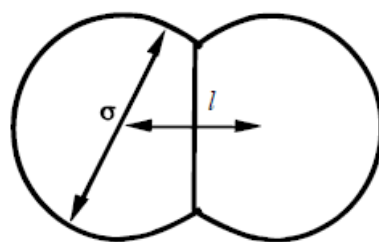


Figura 2.10. Molécula de forma de haltere do modelo PCOR (SY-SIONG-KIAO et al., 1996).

Sy-Siong-Kiao et al. (1996), baseados na equação de estado GCCOR (*group contribution chain-of-state*) para moléculas pequenas (PULTS et al., 1989), desenvolveram uma EdE para polímeros fundidos, de modo que cada segmento (mero) ao longo da cadeia polimérica foi considerado como sendo um grupo. Portanto, considerando r como o número de segmentos na molécula do polímero, obtém-se:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{r(1 - y)^3} + c_m \left(\frac{\alpha - 1}{2} \right) \frac{3y + 3\alpha y^2 - (\alpha + 1)y^3}{(1 - y)^3} - \frac{a_{mm}}{RT(v + b_m)} \quad (2.34)$$

onde a_{mm} , b_m e c_m são parâmetros de cada grupo, α é o parâmetro não esférico (Figura 2.10) e y é a fração de empacotamento. Negligenciando o primeiro termo da Equação 2.34, no limite de r muito grande, a equação torna-se:

$$\frac{Pv}{RT} = c_m \left(\frac{\alpha - 1}{2} \right) \frac{3y + 3\alpha y^2 - (\alpha + 1)y^3}{(1 - y)^3} - \frac{a_{mm}}{RT(v + b_m)} \quad (2.35)$$

Esta é a equação de estado PCOR na forma segmentar e é aplicável apenas para polímeros de elevada massa molar.

Equação de Estado PC-SAFT

A equação de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory* - Teoria Estatística de Fluidos Associativos) é uma das equações mais importantes baseada no modelo de perturbação aplicada para descrever as propriedades termodinâmicas de polímeros, bem como de solventes. Em geral, correlaciona os dados experimentais com boa precisão, exceto em baixas pressões e temperaturas elevadas, ou em altas pressões e baixas temperaturas. No caso de polímeros, os parâmetros experimentais da equação SAFT são independentes da massa molar, como exigido pela teoria. A equação de estado SAFT foi desenvolvida a partir da generalização do modelo TPT (*Thermodynamic Perturbed Theory* - Teoria Termodinâmica da Perturbação) de Wertheim (CHAPMAN et al., 1990; HUANG; RADOSZ, 1990). Esse modelo descreve a cadeia através da união de segmentos esféricos de igual tamanho. A interação entre as esferas pode ser de dois tipos: ligações do tipo covalente para formar cadeias e pontes de associação para interagir especificamente.

A modificação mais significativa do modelo SAFT foi desenvolvida por Gross e Sadowski (GROSS; SADOWSKI, 2000; 2001), sendo denominada PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory* - Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada). Gross e Sadowski (2000; 2001) desenvolveram uma expressão para a dispersão aplicando uma teoria de perturbação e ajustando as constantes apropriadas para o modelo, para moléculas constituídas por cadeias. A essência dessa teoria é dividir as interações moleculares entre repulsão e atração.

O princípio de formação das cadeias está esquematizado na Figura 2.11. Primeiramente, o fluido é constituído somente de esferas rígidas idênticas, e somente efeitos de esferas rígidas são considerados. Na etapa seguinte, forças atrativas são adicionadas para cada esfera; a energia de dispersão pode ser descrita por um potencial de interação apropriado, tal como *square* ou Lennard-Jonnes. Na próxima etapa, as ligações covalentes são adicionadas para cada esfera, e cadeias de moléculas são formadas através dessas ligações. Finalmente, sítios de associação são incluídos (PEREIRA, 2007).

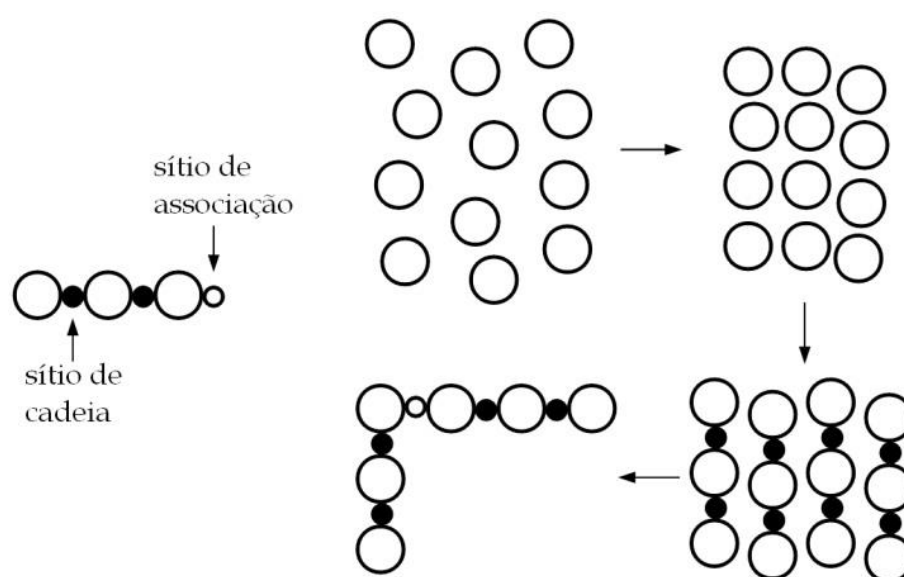


Figura 2.11. Formação de uma molécula no modelo PC-SAFT (adaptado de PEREIRA, 2007).

Na equação PC-SAFT, a energia livre de Helmholtz residual (a^{res}) consiste na contribuição da cadeia rígida e da dispersão:

$$a^{res} = a^{hc} + a^{disp} \quad (2.36)$$

onde a^{hc} é a contribuição de referência para a cadeia rígida e a^{disp} representa a contribuição da dispersão. Esse último termo não considera as interações moleculares por sítios de associação orientados e corresponde a todas as forças atrativas entre as moléculas. O desenvolvimento da equação de estado PC-SAFT está descrito no Anexo I.

O volume específico pode ser calculado pela aplicação da seguinte relação:

$$v = \frac{ZkT}{P} \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{m} \right)^3 \quad (2.37)$$

onde equações para o fator de compressibilidade (Z) podem ser desenvolvidas usando a seguinte relação termodinâmica:

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (2.38)$$

onde \tilde{a}^{res} é a energia livre de Helmholtz residual reduzida, η representa a fração do volume pelas moléculas no sistema em relação ao volume total e x_i representa a fração molar do componente i (GROSS; SADOWSKI, 2001).

2.3 Aplicação das Equações de Estado nas Propriedades Termodinâmicas de Polímeros

Equações de estado para polímeros puros estão sendo vastamente estudadas. Na literatura há diversas revisões e comparações de equações de estado para descrever o comportamento PvT de polímeros.

As equações de estado para polímeros, no mínimo, fornecem informações precisas de desenvolvimento, com funções para a análise de dados pressão-volume-temperatura. As equações também fornecem informações valiosas de propriedades termodinâmicas e podem ser usadas para prever as propriedades de blends poliméricas e soluções. Quase todas as equações de estado para polímeros proporcionam uma predição razoavelmente boa do volume específico, especialmente a baixas pressões. No entanto, entre as várias equações, existe uma grande diferença em suas habilidades para ajustar os dados PvT sobre uma ampla faixa de pressão e para prever propriedades termodinâmicas de misturas de polímeros e de soluções, especialmente o comportamento da separação de fases. A maioria das equações requer um parâmetro de interação empírica, determinada a partir de pelo menos um

ponto experimental, a fim de descrever com precisão o comportamento termodinâmico (RODGERS, 1993).

Na literatura, encontram-se trabalhos que analisam as equações de estado para polímeros. Dentre esses estudos, Chang et al. (1996) relatou que a equação Tait é válida somente sob condições de equilíbrio (taxas de resfriamento extremamente baixas). Essa equação não consegue prever com precisão o comportamento PvT sob condições normais de processamento de polímeros (altas taxas de resfriamento). No caso de pressão negativa, a pressão na equação Tait tem sido considerada zero (KWON et al., 2001).

A principal diferença entre o modelo de célula e de vazios é a incorporação de vazios na estrutura no modelo de vazios. Conseqüentemente, o termo de volume livre no modelo de vazios é também uma função do volume de ocupação, y . Com a introdução de vazios é possível fazer a distinção entre líquidos e sólidos como estados diferentes em termos de congelamento do número de vazios. O modelo de vazios oferece uma nova abordagem no estudo da transição vítrea, fenômeno não possível com o modelo de célula ou de rede (SY-SIONG-KIAO, 1995).

As equações de estado dos modelos de célula e de vazios são derivadas da teoria de célula e não possuem aproximação no limite de gás ideal com a pressão e densidade próxima de zero. Portanto, essas equações não são úteis para o cálculo da função residual, tal como a entalpia residual, que é necessária para o cálculo de energia de polimerização. Neste sentido, essas equações não são tão diferentes das equações de estado empíricas, como a equação Tait, que também não reproduz o limite do gás ideal (SY-SIONG-KIAO, 1995; WANG et al., 2006). Outra desvantagem da equação de estado SS é a necessidade de resolver simultaneamente as duas equações que a compõem, o que complica substancialmente o uso dessa EdE para propriedades derivadas (SY-SIONG-KIAO et al., 1996).

A falha da equação de estado Sanchez-Lacombe é atribuir o valor de uma fração ocupada por sítios na estrutura para o sistema de fluido subcrítico. Entretanto, a

equação SL tem resultado em boas previsões de solubilidade de gases e vapores orgânicos em polímeros líquidos (SANCHEZ; RODGERS, 1990).

Em um estudo envolvendo quatro polímeros (polietileno - PE, poliestireno - PS, poli(dimetilsiloxano) - PDMS, e fenóxi - PO), Dee e Walsh (1988a) concluíram que a equação de estado Simha-Somcynsky forneceu os melhores resultados, a equação de estado Flory-Orwoll-Vrij apresentou uma previsão moderada, enquanto que a equação de estado Sanchez-Lacombe gerou os piores resultados na previsão do volume específico.

A precisão de vários modelos na descrição do comportamento PvT de polímeros foi analisada por Zoller (1989). Nesse trabalho foi reportado que a equação de estado Tait apresentou os melhores resultados com um erro em volume específico em torno de 0,001-0002 cm³/g para ampla faixa de temperatura e pressão, e que a equação Simha-Somcynsky exibiu um erro de 0,003 cm³/g. As equações de estado Flory-Orwoll-Vrij e Sanchez-Lacombe foram consideradas mais úteis em baixas pressões ou em pequenas faixas de pressão.

Em um estudo extensivo envolvendo 56 polímeros, Rodgers (1993) avaliou seis equações de estado (CM, MCM, FOV, SL, SS e HH). Foi reportado que em baixas pressões (0 a 500 bar) todas as seis equações de estado são capazes em descrever a previsão do volume específico. Mas para uma ampla faixa de pressão (0 a 2000 bar), diferenças entre as equações tornaram-se mais aparentes. No trabalho de Rodgers, a equação de estado Dee-Walsh (MCM) resultou os melhores ajustes para os dados PvT para polímeros líquidos, seguida pelas equações de estado Simha-Somcynsky, Prigogine, Hartaman-Haque, Flory-Orwoll-Vrij e Sanchez-Lacombe.

O trabalho de Rodgers (1993) mostrou que as equações de estado que usam o potencial Lennard-Jones descrevem melhor o comportamento PvT de polímeros líquidos. A mesma conclusão foi obtida por Dee e Walsh (1988a), mesmo sendo estudados apenas quatro polímeros. O uso do potencial Lennard-Jones tem sido atribuído como umas das causas na contribuição da ordem estrutural em líquidos, sendo que a substituição por um potencial de núcleo rígido, como sugerido por Flory

et al. (1964), não apresentou melhora. É evidente que o potencial Lennard-Jones apresenta maior precisão ao descrever a interação entre segmentos de polímeros do que o potencial de núcleo rígido. Este potencial que é proporcional ao inverso do volume específico descreve mais precisamente o fluido supercrítico, não sendo adequado para fluido subcrítico.

Wang et al. (1997) compararam a equação de estado do modelo de vazios simplificada (SHT) com as equações FOV, CM, SL e SS na predição do volume específico de 67 polímeros. A EdE SHT, com sua simplicidade, proporcionou a mesma precisão que a equação de estado SS e mostrou-se superior que as demais equações.

Em um trabalho comparativo entre a equação de estado PLJC (*Perturbed Lennard-Jones Chain*) com as EdE PHSC (*Perturbed Hard-Sphere Chain*), FOV, SL e SHT, Chiew et al. (2000) demonstraram que, em média, a equação SHT produziu os menores erros na predição do volume específico, seguida pelas equações PHSC, PLJC, FOV e SL.

Sy-Siong-Kiao (1995) comparou a equação de estado PCOR com as equações Tait, Flory-Orwoll-Vrij, Sanchez-Lacombe e Simha-Somcynsky na predição do volume específico de 26 polímeros fundidos. Essa equação apresentou um resultado intermediário, sendo mais precisa que as equações FOV e SL, e com resultado inferior a equação Tait e SS.

Sato et al. (2007) correlacionaram dados PvT experimentais de um polietileno linear e de quatro copolímeros de polietileno fundidos com as equações de estado SAFT, MCM e SS. Todas as equações apresentaram bons ajustes com os dados experimentais, com a EdE MCM possuindo maior precisão. Além disso, analisaram os coeficientes de expansão térmica (α) e de compressão isotérmica (κ) preditos pela equação de estado Tait em relação ao número de carbonos na cadeia ramificada de copolímeros de polietileno. Verificaram que não há diferença significativa desses coeficientes para os diferentes copolímeros com a predição da equação Tait. Também

constatarem que α diminui com a pressão; e κ aumenta com a temperatura e diminui com a pressão.

A aplicabilidade da EdE SS na predição dos coeficientes de expansão térmica e de compressão para o poliestireno e poli(benzil-éter) dendrímero (PBED) foi examinada por Simha e Utracki (2010). Averiguaram uma boa predição de α na pressão ambiente; e a predição de κ foi correta, sendo a compressibilidade maior em baixas pressões e menor em altas pressões, estando de acordo com a teoria.

Zhao et al. (2004) avaliaram o coeficiente de expansão térmica e a compressibilidade isotérmica do HDPE (polietileno de alta densidade) e do LDPE (polietileno de baixa densidade), bem como o parâmetro de solubilidade (parâmetro de interação Flory-Huggins) da blenda desses dois polímeros calculados pela EdE SL e por um método de ajuste de curvas polinomiais. Constataram que o método de ajuste de curvas polinomiais apresentou valores mais confiáveis.

Akbarzadeh e Moshfeghian (2001) avaliaram as equações PCOR e FOV na predição do volume específico das blendas poli(etileno-glicol)-200/poli(etileno-glicol-metil-éter) (PEG-200/PEGME) e PEG-600/PEGME. As equações apresentaram valores próximos, com uma leve superioridade da EdE FOV.

A equação de estado PC-SAFT, normalmente empregada para modelar o equilíbrio de fases, foi utilizada para o cálculo do volume específico de onze polímeros líquidos puros, apresentando uma ligeira inferioridade se comparada com a EdE SL (CHEN et al., 2009).

Além das predições do comportamento PvT, algumas equações de estado para polímeros são utilizadas para calcular outras propriedades termodinâmicas. Xiong e Kiran (1995) avaliaram o desempenho das equações SAFT e SL para modelar curvas de *cloud point* em sistemas de polietileno com n-butano e n-pentano. Para todas as faixas de temperatura-pressão-composição, o modelo SAFT mostrou-se superior ao SL.

Arce e Aznar (2005) compararam a equação de estado PC-SAFT com as EdE SL e Peng-Robinson (PR) para prever as pressões de *cloud point* dos sistemas PP/n-pentano e PP/n-pentano/CO₂. A equação PC-SAFT exibiu desempenho superior, entretanto as demais equações também foram capazes de descrever os sistemas.

As equações de estado SS e SL foram analisadas para o cálculo da solubilidade do N₂ e CO₂ no polilactida por Li et al. (2006). Ambas as equações apresentaram boa predição, não havendo diferença significativa entre elas.

Arce e Aznar (2009) testaram as EdE PC-SAFT e SL em relação à: predição do volume específico de quatro blendas (polibutadieno/poliestireno - PBD/PS, poli(óxido de propileno)/poliestireno - PPO/PS, poli(vinil-metil-éter)/poliestireno - PVME/PS, e poli(óxido de etileno)/poli(éter sulfona) - PEO/PES); modelagem das curvas *cloud point* de cinco blendas (PBD/PS, PVME/PS, PEO/PES, poli(propileno-glicol)/poli(etileno-glicol-éter) - PPG/PEGE, e poli(n-butil-metacrilato)/poliestireno - PnBMA/PS) no equilíbrio líquido-líquido (LLE - *liquid-liquid equilibria*); e modelagem da absorção do CO₂ na blenda PVME/PS. Ambas as equações apresentaram resultados satisfatórios para os sistemas estudados.

Staudt et al. (2010) compararam as equações de estado cúbicas PR-LT, SRK-W e PR-S com a equação SC, e verificaram que as EdEC apresentam um maior erro na predição do volume específico de polímeros líquidos puros. Também comparam a equação de estado cúbica PR-S com as equações PR-LT e SRK-W no cálculo de curvas de pressão de ponto de bolha para 16 sistemas com diferentes polímeros e solventes. A equação PR-S mostrou melhor predição para todas as faixas de temperatura-pressão-composição, seguida pela EdE PR-LT.

Em contraste as equações de estado propostas para polímeros fundidos, EdE para sólidos são escassas. Das equações de estado descritas anteriormente, as únicas que apresentam domínio no estado líquido e sólido são EdE empíricas Tait e HH. O modelo de célula possui uma equação de estado para polímeros sólidos desenvolvida a partir da EdE CM, apresentando êxito na descrição das propriedades PvT de polímeros amorfos, tanto em pressão atmosférica ou elevadas. Para o caso de

polímeros semicristalinos, essa teoria também descreve adequadamente o comportamento desses polímeros ao longo de uma ampla faixa de pressão e temperatura (ARORA; JAIN; NANDA, 2001).

A equação de estado MNSJ (Midha-Nanda-Simha-Jain) é um modelo de célula que também está sendo empregado para analisar o comportamento termodinâmico de polímeros semicristalinos. Midha e Nanda (1977) introduziram o modelo de célula de Prigogine de interações harmônicas e não harmônicas para materiais cristalinos. Simha e Jain (UTRACKI, 2010) derivaram a expressão anterior para a frequência de oscilação próxima da temperatura zero. Entretanto, a EdE MNSJ não possui uma precisão na estimativa do comportamento PvT de polímeros semicristalinos (UTRACKI, 2009a, 2009b, 2010). Evidentemente, essa equação descreve apenas o comportamento de fase cristalina, sendo que, para que ocorra uma melhora na predição, é necessário dividir o sistema em três componentes (cristalina, fundida e os efeitos de recozimento que acontecem durante varreduras dilatométricas) (UTRACKI, 2009b).

2.4 Dados e Metodologias para Estimativa de Parâmetros de Equações de Estado para Polímeros

A metodologia para a estimativa de parâmetros de equações de estado para polímeros pode ser realizada de duas maneiras. Uma das formas é realizar ajuste de parâmetros a partir de dados PvT experimentais, pela resolução de um problema de otimização. A outra metodologia aplicada é a utilização da contribuição de grupos que estimam as propriedades a partir de sua estrutura molecular.

2.4.1 Estimativa de Parâmetros a partir de Dados Experimentais

A estimativa de parâmetros de equações de estado para polímeros a partir de dados PvT experimentais é a maneira mais usual. Em uma ampla variedade de trabalhos emprega-se o método de mínimos quadrados para estimar os parâmetros

(SANCHEZ; LACOMBE, 1976; SANCHEZ; LACOMBE, 1978; HARTMANN; HAQUE, 1985; OUGIZAWA et al., 1989; WALSH; DEE, 1989; HUANG; RADOSZ, 1990; OUGIZAWA et al., 1991; RODGERS, 1993; SONG et al., 1994; CHO; SANCHEZ, 1995; CHIEW et al., 2000; JEON et al., 2000; GROSS; SADOWSKI, 2001; BROZA et al., 2005; WANG et al., 2006; SIMHA; UTRACKI, 2010). No entanto, nenhum desses estudos avalia a qualidade da estimação dos parâmetros.

O método de mínimos quadrados para a estimação de parâmetros de modelos relaciona as variáveis dependentes e independentes pela função genérica f :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_l) \quad (2.39)$$

Os parâmetros do modelo, $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_l$, devem ser estimados através de n observações experimentais (x_1, x_2, \dots, x_k) , que podem ser repetidas r vezes. As melhores estimativas para os parâmetros do modelo são aquelas que minimizam a soma dos quadrados dos erros, $\|e\|^2$, entre o valor observado e estimado, que equivale à variabilidade residual do modelo. Assim chega-se a função objetivo (S) do método de mínimos quadrados:

$$S = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^r [(y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2] \quad (2.40)$$

onde y_{ij} e \hat{y}_{ij} são os valores dos dados experimentais e das predições do modelo, respectivamente (JOHNSON; FAONT, 1992). A solução da função objetivo do método de mínimos quadrados é relativamente simples. Caso o modelo seja linear nos parâmetros, esses podem ser estimados de forma analítica. Para casos mais gerais, deve-se recorrer a métodos numéricos de otimização. A Figura 2.12 ilustra a ideia básica deste método para uma função linear. Cada ponto experimental está situado a uma distância vertical e_i da linha reta (FINKLER, 2003).

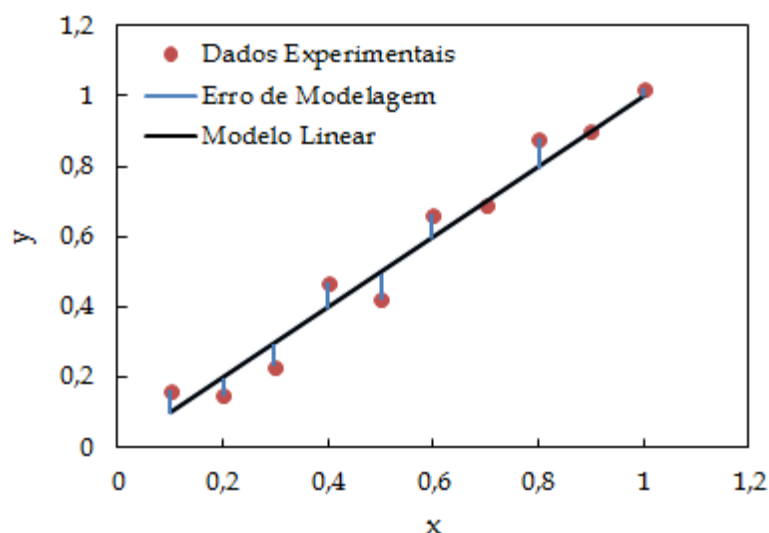


Figura 2.12. Ilustração do procedimento de mínimos quadrados (FINKLER, 2003).

Hartmann e Haque (1985) analisaram a estimação dos parâmetros da EdE HH por mínimos quadrados. Observaram que estimar todos os parâmetros simultaneamente possibilita uma melhor predição dos dados PvT, ao invés de estimar primeiramente v_0 e T_0 , mantendo B_0 igual a zero (pressão atmosférica).

2.4.2 Estimação de Parâmetros a partir do Método de Contribuição de Grupos

Nos últimos anos, os parâmetros das equações de estado para polímeros também estão sendo determinados através da metodologia de contribuição de grupos (GC - *Group Contribution*). Nos métodos de contribuição de grupos, cada grupo funcional é considerado uma mistura de grupos, e suas propriedades são estimadas pela soma das energias de interação dos grupos que a constituem. Com o emprego dessa metodologia é possível estender as teorias de fluidos relativamente simples a misturas mais complexas, como no caso de polímeros. Além disso, esse método é uma boa aproximação, pela qual sistemas relativamente complexos tornam-se tratáveis (KEHIAIAN, 1983).

Vários trabalhos têm se objetivado a desenvolver GC para EdE para polímeros (SMIRNOVA, VICTOROV, 1987; HIGH; DANNER, 1989; CHEN et al., 1990; YOO; LEE, 1996; BOUDOURIS et al., 1997; LEE, 1998; SATO et al., 1998; WANG et al., 1998;

BOUDOURIS et al., 2000; PETERS et al., 2012). Por exemplo, High e Danner (1989) propuseram uma GC para equação de estado de Panayiotou e Vera (GCPV), Chen et al. (1990) apresentaram uma contribuição de grupos para EdE FOV (GCFOV), Boudouris et al. (1997) criaram uma contribuição de grupos para equação de estado Sanchez-Lacombe (GCSL), Sato et al. (1998) desenvolveram uma GC para EdE MCM (GCMCM), Wang et al. (1998) fizeram uma contribuição de grupos para a equação de estado SHT (GCSHT) e Peters et al. (2012) desenvolveram uma GC para a equação PC-SAFT.

Sato et al. (1998) verificaram que a contribuição de grupos da equação de estado MCM apresenta melhor predição PvT de polímeros quando comparada a EdE GCPV.

No desenvolvimento da contribuição de grupos para equação de estado SHT, Wang et al. (1998) compararam a GCSHT com as GCPV e GCFOV. A contribuição de grupos da equação de estado SHT apresentou uma melhor descrição dos dados termodinâmicos. Além disso, uma vez que mais grupos funcionais são necessários, a EdE GCSHT mostra uma melhor capacidade de predição do que os outros dois métodos de contribuição de grupo.

Peters et al. (2012) demonstraram que o GC da EdE PC-SAFT pode reproduzir o comportamento PvT com precisão semelhante aos resultados encontrados com parâmetros ajustados.

Especialmente nos casos em que nenhum parâmetro ajustado esteja disponível, o método de contribuição de grupos para polímeros fornece uma ferramenta útil para estimar o comportamento PvT em uma larga faixa de temperatura e de pressão e com uma precisão razoável.

2.5 Considerações Finais

Como visto neste capítulo, diversas equações de estado para polímeros foram desenvolvidas e comparadas entre si. Essas equações foram analisadas principalmente na predição do volume específico. Com base na análise desses

estudos, pode-se constatar que as equações teóricas dos modelos de células e de vazios, e as equações empíricas Tait e Hartmann-Haque foram as que apresentaram as melhores previsões. Percebe-se que em relação ao modelo de célula, a equação que exibe os resultados mais satisfatórios é a EdE MCM. No caso do modelo de vazios, as equações (SS e SHT) mostram previsões adequadas. Entretanto, a EdE SHT tem a vantagem de ser uma equação menos complexa. As equações SAFT, PC-SAFT, SL e EdEC são indicadas para a modelagem do equilíbrio de fases (VLE e LLE).

Entretanto, poucos trabalhos avaliam outras propriedades termodinâmicas, como os coeficientes de expansão térmica e de compressão. As análises desses coeficientes são de suma importância, pois estão presentes nas equações governantes de conservação de massa e de energia, necessárias para modelagem dos processos de transformação de materiais poliméricos. Além disso, a maioria desses estudos se restringe a verificações na região fundida, desconsiderando o estado sólido.

A utilização das diferentes equações de estado discutidas envolve quase sempre a necessidade de estimação de parâmetros a partir de dados experimentais. Sendo assim, existem na literatura muitos dados sobre estimação de parâmetros para diferentes equações de estado e diferentes materiais. No entanto, a maioria destes trabalhos apresenta somente os valores dos parâmetros, sem uma análise mais detalhada da qualidade dos parâmetros estimados, dificultando ou impossibilitando a comparação do potencial real de aplicação prática das equações e dos parâmetros apresentados. Além disso, não há trabalhos que analisem a influência de cada parâmetro das equações na previsão do volume específico. Essa avaliação pode ser alcançada pela análise de sensibilidade.

Capítulo 3

Metodologia

Este capítulo se destina à descrição da metodologia empregada no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, sendo descritos os procedimentos utilizados para estimação de parâmetros, análise de sensibilidade e análise estatística da qualidade das predições das equações de estado utilizadas.

3.1 Estimação de Parâmetros

Os dados para estimar os parâmetros das equações de estado foram valores de volumes específicos oriundos de análises da relação PvT, que é a forma usualmente empregada na literatura.

Os polímeros empregados nesse estudo foram o poliestireno (PS), policarbonato (PC), poli(metil-metacrilato) (PMMA), poli(ciclohexil-metacrilato) (PCHMA), poli(n-butil-metacrilato) (PnBMA), poli(o-metil-estireno) (PoMS), polipropileno isotático (iPP), polietileno linear (LPE), poli(etileno-1-octeno) (EOC), poliamida 6 (PA6), polilactato (PLA) e poli(butileno-succinato) ramificado (PBS-B). Esses polímeros foram escolhidos devido a disponibilidade de dados PvT na literatura.

Os dados PvT experimentais dos polímeros são apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2 para os polímeros amorfos e os semicristalinos, respectivamente.

Tabela 3.1. Informações relevantes sobre os dados PvT experimentais utilizados para os polímeros amorfos.^a

Polímero	PS ^b	PC ^c	PMMA ^d	PCHMA ^d	PnBMA ^d	PoMS ^e
Faixa de pressão (MPa)	0,1 - 200	0,1 - 200	0,1 - 180	0,1 - 180	0,1 - 180	0,1 - 180
Faixa de temperatura (K)	280 - 468	313 - 603	353 - 423	357 - 453	285 - 355	302 - 470
Temperatura inicial da análise (K)	468	313	353	357	285	302
Pressão inicial da análise (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Número de pontos experimentais no estado sólido para estimação	33	26	36	30	29	25
Número de pontos experimentais no estado fundido para estimação	28	30	20	26	22	26
Número de pontos experimentais no estado sólido para predição	33	24	-	30	-	-
Número de pontos experimentais no estado fundido para predição	28	32	-	26	-	-
Variância experimental (σ_{exp}^2)	0,0003	0,001	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004

^a Todos os dados foram obtidos pelo método de confinamento de líquido e de modo isotérmico, exceto a análise do poliestireno, que foi conduzida de forma isobárica.

^b Utracki (2007)

^c Sato et al. (1997)

^d Olabisi e Simha (1975)

^e Quach e Simha (1971)

Tabela 3.2. Informações relevantes sobre os dados PvT experimentais utilizados para os polímeros semicristalinos.^a

Polímero	iPP ^b	LPE ^c	EOC ^c	PA6 ^d	PLA ^e	PBS-B ^e
Faixa de pressão (MPa)	0,1 - 200	0,1 - 200	0,1 - 200	0,1 - 190	0,1 - 200	0,1 - 200
Faixa de temperatura (K)	313 - 573	313 - 493	313 - 493	364 - 586	313 - 493	313 - 493
Temperatura inicial da análise (K)	313	313	313	364	313	313
Pressão inicial da análise (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Número de pontos experimentais no estado sólido para estimação	28	41	27	35	56	16
Número de pontos experimentais no estado fundido para estimação	25	29	43	17	21	20
Número de pontos experimentais no estado sólido para predição	28	-	-	35	-	15
Número de pontos experimentais no estado fundido para predição	24	-	-	17	-	19
Variância experimental (σ_{exp}^2)	0,001	0,002	0,002	0,0003	0,002	0,002
Grau de cristalinidade (%)	66,1	74,7	17,6	NI ^f	NI	NI

^a Todos os dados foram obtidos pelo método de confinamento de líquido e de modo isotérmico.

^b Sato et al. (1997)

^c Sato et al. (2007)

^d Utracki (2009)

^e Sato et al. (2000)

^f Não informado

3.1.1 Método de Mínimos Quadrados

O método de mínimos quadrados não linear foi utilizado para estimar os parâmetros das equações de estado. Esse método consiste em resolver o problema de minimização da função objetivo de uma forma iterativa.

Com o intuito de minimizar o erro entre o valor predito do volume específico e os dados experimentais, foi empregado o algoritmo *lsqnonlin* do MatLab®. A função objetivo (S) utilizada foi:

$$S = \sum_{i=1}^n (v_i - \hat{v}_i)^2 \quad (3.1)$$

em que v_i é o volume específico experimental, \hat{v}_i é o volume específico predito pelo modelo e n é o número de pontos analisados.

Os parâmetros das equações de estado foram estimados simultaneamente, conforme sugerido por Hartmann e Haque (1985). Para o caso da EdE Tait, os dados experimentais foram separados nos estados sólido e fundido. Por meio da temperatura de transição em diferentes pressões, os parâmetros b_5 e b_6 foram estimados primeiramente. Após, foram calculados os parâmetros b_{1m} , b_{2m} , b_{3m} e b_{4m} para o estado fundido, e b_{1s} , b_{2s} , b_{3s} , b_{4s} , b_7 , b_8 e b_9 para o estado sólido (WANG et al., 2010). A divisão dos dados experimentais nas regiões de sólido e fundido também foi feita para a equação de estado HH.

3.1.2 Análise Estatística da Estimação dos Parâmetros

As métricas utilizadas para avaliar a qualidade dos parâmetros estimados para as diferentes equações de estado foram os desvios padrão dos parâmetros, $\sigma_{i,i}$, e os respectivos coeficientes de correlação, $r_{i,j}$, obtidos a partir da matriz de covariância entre os parâmetros, V_α , que tem a seguinte forma:

$$V_{\alpha} = \begin{bmatrix} \sigma_{1,1}^2 & \sigma_{1,2}^2 & \cdots & \sigma_{1,n}^2 \\ \sigma_{2,1}^2 & \sigma_{2,2}^2 & \cdots & \sigma_{2,n}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{n,1}^2 & \sigma_{n,2}^2 & \cdots & \sigma_{n,n}^2 \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

onde $\sigma_{i,j}^2$ é a covariância entre os parâmetros α_i e α_j , e σ_i^2 é a variância do parâmetro α_i .

Os desvios padrão são dados pela raiz quadrada da diagonal principal da matriz de covariância, conforme a seguinte equação:

$$\sigma_{i,i} = \sqrt{\sigma_{i,i}^2} \quad (3.3)$$

Os coeficientes de correlação são dados por:

$$r_{i,j} = \frac{\sigma_{i,j}^2}{\sigma_{i,i} \cdot \sigma_{j,j}} \quad (3.4)$$

A matriz de correlação possui a informação de quão correlacionados são os parâmetros i e j . Uma forte correlação entre os parâmetros i e j é caracterizada por elevados valores de $|r_{i,j}|$, sendo que um valor negativo para o coeficiente de correlação indica que um desvio positivo no parâmetro i provoca um desvio negativo no parâmetro j , de modo a acomodar os resultados.

Neste trabalho, a matriz de covariância foi obtida através da expressão clássica obtida pela expansão em série de Taylor:

$$V_{\alpha} = H_{\alpha}^{-1} G_{\alpha} V_{\varepsilon} G_{\alpha}^T (H_{\alpha}^{-1})^T \quad (3.5)$$

onde H_{α} é a matriz Hessiana de S , dada por:

$$H_{\alpha}(\hat{\alpha}; x, y) = \frac{\partial}{\partial \alpha} \nabla_{\alpha} S(\hat{\alpha}; x, y) = \nabla_{\alpha}^2 S(\hat{\alpha}; x, y) \quad (3.6)$$

e G_{α} é a matriz que representa a derivada do gradiente de S com relação aos dados experimentais:

$$G_{\alpha} = \frac{\partial}{\partial y} \nabla_{\alpha} S(\hat{\alpha}; x, y) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_1 \partial y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_1 \partial y_n} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_2 \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_2 \partial y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_2 \partial y_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_p \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_p \partial y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_p \partial y_n} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

e V_{ε} é a matriz de covariância dos erros experimentais, que, no caso de serem não-correlacionados e uniformes na região de interesse, pode ser substituída por um escalar representando a variância experimental (SECCHI, 1997).

Para a determinação da matriz de covariância pela Equação 3.2 foi feita uma rotina desenvolvida no MatLab®, na qual o gradiente da função objetivo foi determinado via derivada analítica. A derivada primeira das matrizes G_{α} e Hessiana foi obtida por derivada analítica, enquanto a derivada segunda foi obtida por derivada numérica. Para o valor da matriz de covariância dos erros experimentais foi utilizado o erro de medida (variância) experimental, presente nas Tabelas 3.1 e 3.2.

3.2 Análise de Sensibilidade

A sensibilidade que os parâmetros das equações de estado causam na predição do volume específico foi estudada. A análise de sensibilidade de parâmetros é baseada na diferenciação parcial do modelo de forma agregada (HAMBY, 1994), obtendo-se a matriz de sensibilidade (Φ):

$$\Phi = \frac{\partial v}{\partial \alpha} = \begin{bmatrix} \Phi_{1,1} & \Phi_{1,2} & \cdots & \Phi_{1,m} \\ \Phi_{2,1} & \Phi_{2,2} & \cdots & \Phi_{2,m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_{n,1} & \Phi_{n,2} & \cdots & \Phi_{n,m} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

$$\Phi_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial \alpha_j} \quad (3.9)$$

onde α é o parâmetro da equação de estado analisado. Para normalizar a matriz de sensibilidade é introduzido o quociente α_j/v_i , removendo os efeitos de unidades de medida:

$$\Phi_{ij}^* = \frac{\partial v_i}{\partial \alpha_j} \left(\frac{\alpha_j}{v_i} \right) \quad (3.10)$$

A derivada parcial pode ser aproximada como uma diferença finita e valores de saída calculados para pequenas alterações no parâmetro de entrada. Desse modo, com o emprego da derivada numérica a matriz de sensibilidade adimensional aproxima-se a:

$$\Phi_{ij}^* = \frac{\Delta v_i}{\Delta \alpha_j} \left(\frac{\alpha_j}{v_i} \right) \quad (3.11)$$

A matriz de sensibilidade normalizada foi obtida numericamente, usando a seguinte aproximação para as derivadas:

$$\Phi_{ij}^* = \frac{v_i(\alpha_j + h) - v_i(\alpha_j - h)}{2h} \left(\frac{\alpha_j}{v_i} \right) \quad (3.12)$$

com h igual a 10^{-4} . A matriz de sensibilidade foi calculada empregando uma rotina desenvolvida no MatLab®.

A sensibilidade que os parâmetros das equações de estado causam na predição do volume específico foi analisada em ampla faixa de temperatura, em diferentes pressões, para o poliestireno, policarbonato, poli(metil-metacrilato), polipropileno isotático, polietileno linear e poliamida 6.

3.3 Análise Estatística da Qualidade da Predição do Volume Específico

Para análise estatística da qualidade da predição do volume específico foram empregados pontos experimentais diferentes dos utilizados na estimação. A determinação de cada conjunto de pontos experimentais foi feita de forma aleatória.

Os polímeros utilizados nessa etapa foram PS, PC, PCHMA, iPP, PA6 e PBS-B. Nos gráficos do desvio percentual, o policarbonato e polipropileno isotático foram empregados. Os dados desses materiais estão expostos nas Tabelas 3.1 e 3.2.

3.3.1 Módulo do Desvio Relativo Médio

Uma maneira de verificar a qualidade da equação de estado na predição do volume específico é através do módulo do desvio relativo médio. Esse processo é realizado em todos os pontos amostrados. Em cada ponto amostrado existirá o valor verdadeiro e o valor predito, sendo possível, portanto, obter uma estimativa do erro de predição. Estatísticas associadas a esses erros, também denominados resíduos, são obtidas para selecionar o melhor modelo.

A definição do módulo do desvio relativo médio encontra-se descrita pela seguinte equação:

$$E = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|v_i - \hat{v}_i|}{v_i} \quad (3.13)$$

3.3.2 Coeficiente de Determinação

Outra técnica utilizada para analisar a qualidade da predição foi o coeficiente de determinação, calculado por:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (v_i - \hat{v}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (v_i - \bar{v}_i)^2} \quad (3.14)$$

em que \bar{v}_i é a média aritmética dos volumes específicos experimentais.

3.3.3 Teste de Significância Estatística

A significância estatística dos resultados obtidos pelas equações de estado foi analisada com base no teste F, utilizando com valor de referência para o teste o quociente entre as variâncias dos conjuntos de dados:

$$F_c = \frac{\sigma_{ede}^2}{\sigma_{exp}^2} = \frac{\sum_i^n (v_i - \hat{v}_i)^2}{n - np} \quad (3.15)$$

onde σ_{ede}^2 refere-se à variância da predição das equações de estado, σ_{exp}^2 é a variância dos dados experimentais e np é o número de parâmetros estimados. As variâncias dos dados experimentais estão relacionadas nas Tabelas 3.1 e 3.2.

O grau de confiança empregado no teste F foi de 95% de confiança.

3.3.4 Desvio Percentual

Com objetivo de averiguar o comportamento das equações de estado na predição do volume específico em curvas isotérmicas e isobáricas foi utilizado o desvio percentual, para polímeros amorfo e semicristalino.

O desvio percentual foi calculado pela equação:

$$dp_i = 100 \frac{(\hat{v}_i - v_i)}{v_i} \quad (3.16)$$

3.4 Análise da Qualidade da Predição dos Coeficientes de Expansão Térmica Isobárica e de Compressão Isotérmica

Diferentemente do volume específico, os coeficientes de expansão térmica isobárica e de compressão isotérmica são dificilmente obtidos experimentalmente. Dessa maneira, as equações de estado foram analisadas apenas qualitativamente com relação à predição desses coeficientes, tendo como base de comparação os seus comportamentos teoricamente esperados. Esses coeficientes foram obtidos através de derivadas numéricas, calculados conforme as Equações 2.1 e 2.2. Os polímeros usados nessa etapa foram PC, PoMS, iPP e PLA.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo se destina a apresentação e discussão dos resultados dos testes com as equações de estado. Primeiramente são apresentados os resultados preliminares de estudo comparativo de diversas equações na predição do volume específico, em que as EdE Tait, HH, MCM e SHT demonstraram os melhores resultados. Logo após é analisada a estimação dos parâmetros por mínimos quadrados dessas quatro equações, que em seguida são comparadas na predição de dados PvT de polímeros puros. Depois é apresentada a análise de sensibilidade paramétrica. Por fim, essas equações de estado são comparadas na predição dos coeficientes de expansão térmica isobárica e de compressão isotérmica.

4.1 Estudo Preliminar

Primeiramente, as equações de estado Tait, HH, SC, PR-S, CM, FOV, MCM, SL, SS, SHT, PCOR e PC-SAFT foram comparadas na predição do volume específico do poliestireno e polipropileno fundidos. Os dados PvT experimentais dos polímeros foram retirados da literatura, conforme a Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Informações relevantes sobre os dados PvT experimentais utilizados para os polímeros empregados no estudo preliminar.

Polímero	Faixa de T (°C)	Faixa de P (MPa)	Referência
PS	140 – 195,5	40 – 200	Utracki (2007)
iPP	214,7 – 274,1	78 – 245	Leute et al. (1978)

Os parâmetros das equações de estado foram consultados na literatura, como mostra a Tabela 4.2. Nessa tabela, também pode ser visto o módulo do desvio relativo médio no cálculo do volume específico com relação aos dados experimentais.

Tabela 4.2. Módulo do desvio relativo médio na predição do volume específico e procedência dos parâmetros das equações de estado analisadas no estudo preliminar.

EdE	Módulo do desvio relativo médio (%)		Fontes dos parâmetros das EdE
	PS	iPP	
Tait	0,0726	0,9571	Rodgers (1993)
HH	0,0907	0,9294	Rodgers (1993)
SC	0,0905	0,9640	Sanchez e Cho (1999)
PR-S	2,1758	2,4947	Staudt et al. (2010)
CM	0,0931	0,9687	Rodgers (1993)
FOV	0,1205	0,9999	Rodgers (1993)
MCM	0,0739	0,9177	Rodgers (1993)
SL	0,1949	1,0556	Rodgers (1993)
SS	0,0836	0,8681	Rodgers (1993)
SHT	0,0844	0,8603	Wang et al. (1997)
PCOR	0,0855	1,0219	Sy-Siong-Kiao et al. (1996)
PC-SAFT	7,5364	8,9115	Tumakaka (2002)

Como observado na Tabela 4.2, as equações empíricas Tait, HH e SC apresentaram bons resultados, com valores próximos entre si. Com isso, essas EdE podem ser escolhidas para serem empregadas no estudo PvT de polímeros puros fundidos. As equações Tait e HH possuem a vantagem de descrever também o comportamento PvT no estado sólido.

Entre as equações de estado do modelo de célula, a equação MCM exibiu os melhores resultados. Essa EdE apresentou valores do módulo do desvio relativo médio próximo das equações empíricas e do modelo de vazios.

No caso das equações do modelo de vazios, as equações SS e SHT mostraram valores próximos entre si. Ambas exibiram os melhores resultados para iPP , e bons valores para o PS em relação às outras equações. No entanto, a EdE SHT possui a vantagem de ser menos complexa que a equação SS.

As equações de estado SL, PCOR, PC-SAFT e PR-S apresentaram os piores resultados. Conforme a literatura (ZOLLER, 1989; SANCHEZ; RODGERS, 1993; CHEN et al., 2009; ARCE e AZNAR, 2005; 2009; STAUDT et al., 2010), as equações SL, PC-SAFT e PR-S são mais adequadas para prever propriedades termodinâmicas de polímeros em baixas pressões ou para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor. Dessa forma, não são adequadas para modelar o comportamento PvT de polímeros no processo de moldagem por injeção que ocorre em elevadas pressões (ordem de 10^2 MPa). A equação PCOR tem a vantagem teórica de que seus parâmetros podem ser obtidos diretamente a partir da contribuição de grupos, sem requerer estimativa de parâmetros; porém isto pode causar um maior erro na predição de certas propriedades, pois não identifica as diferenças entre os diversos *grades* (tipos) do mesmo polímero.

Com base neste estudo preliminar, as equações Tait, HH, MCM e SHT foram identificadas como as de maior interesse para a descrição do comportamento PvT de polímeros. Nas próximas seções, apenas essas equações foram analisadas.

4.2 Análise Estatística da Estimação de Parâmetros

Os parâmetros das equações de estado foram estimados por mínimos quadrados a partir de dados PvT experimentais, usualmente disponíveis para este tipo de estimativa no caso de polímeros. As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os valores obtidos para os parâmetros das EdE para polímeros amorfos e semicristalinos, respectivamente.

Tabela 4.3. Parâmetros estimados das equações de estado para polímeros amorfos.

EdE	Parâmetro	PS ^a	PC ^b	PMMA ^c	PCHMA ^d	PnBMA ^e	PoMS ^f
Tait	b_{1m} (cm ³ /g)	0,9767	0,8590	0,8603	0,9318	0,9469	1,0046
	b_{2m} (cm ³ /gK)	0,000506	0,000553	0,000511	0,000596	0,000628	0,000547
	b_{3m} (MPa)	154,65	151,39	277,56	161,98	192,89	184,57
	b_{4m} (1/K)	0,0030	0,0034	0,0075	0,0052	0,0047	0,0062
	b_{1s} (cm ³ /g)	0,9748	0,8575	0,8625	0,9303	0,9479	1,0045
	b_{2s} (cm ³ /gK)	0,000213	0,000192	0,000275	0,000248	0,000376	0,000232
	b_{3s} (MPa)	275,87	249,21	257,75	255,61	223,53	276,20
	b_{4s} (1/K)	0,0018	0,0021	0,0045	0,0038	0,0036	0,00067
	b_5 (K)	370,86	417,06	375,30	383,84	296,66	401,21
	b_6 (K/MPa)	0,3924	0,2687	0,3485	0,2665	0,2225	0,3361
HH	B_{0m} (MPa)	2953,3	3470,2	5238,2	3115,0	3654,1	3154,5
	v_{0m} (cm ³ /g)	0,8753	0,7413	0,7570	0,8192	0,8431	0,8917
	T_{0m} (K)	1602,1	1471,8	1464,9	1471,8	1256,7	1631,2
	B_{0s} (MPa)	4278,5	3858,2	3867,7	4172,8	3499,0	4251,8
	v_{0s} (cm ³ /g)	0,9218	0,8107	0,8158	0,8785	0,8891	0,9399
	T_{0s} (K)	2552,0	2914,7	2592,6	2656,6	1863,6	2453,5
MCM	P^* (MPa)	532,04	707,66	1017,5	594,83	656,45	616,17
	v^* (cm ³ /g)	0,8690	0,7357	0,7463	0,8101	0,8392	0,8745
	T^* (K)	6933,9	6441,5	6178,8	6298,7	5427,0	6704,6
SHT	P^* (MPa)	420,57	675,78	887,13	518,74	506,85	577,23
	v^* (cm ³ /g)	0,9242	0,7620	0,7798	0,8491	0,8937	0,9032
	T^* (K)	4009,2	3353,9	3311,9	3425,4	3168,3	3429,9

^a Poliestireno

^b Policarbonato

^c Poli(metil-metacrilato)

^d Poli(ciclohexil-metacrilato)

^e Poli(n-butil-metacrilato)

^f Poli(o-metil-estireno)

Tabela 4.4. Parâmetros estimados das equações de estado para polímeros semicristalinos.

EdE	Parâmetro	iPP ^a	LPE ^b	EOC ^c	PA6 ^d	PLA ^e	PBS-B ^f
Tait	b_{1m} (cm ³ /g)	1,3082	1,2532	1,2301	1,0002	0,8875	0,8837
	b_{2m} (cm ³ /gK)	0,0010	0,000957	0,000932	0,000659	0,000712	0,000622
	b_{3m} (MPa)	66,84	93,68	113,12	132,00	100,68	152,55
	b_{4m} (1/K)	0,0048	0,0046	0,0044	0,0029	0,0047	0,0040
	b_{1s} (cm ³ /g)	1,1804	1,0669	1,1666	0,9600	0,8553	0,8361
	b_{2s} (cm ³ /gK)	0,000517	0,000453	0,000780	0,000489	0,000372	0,000525
	b_{3s} (MPa)	110,82	228,35	173,63	125,96	148,00	198,59
	b_{4s} (1/K)	0,0064	0,0023	0,0029	0,0078	0,0064	0,0057
	b_5 (K)	452,86	405,47	365,09	501,95	440,44	385,88
	b_6 (K/MPa)	0,0057	0,2107	0,2043	0,0835	0,0048	0,1254
	b_7 (cm ³ /g)	0,3644	0,4848	0,0565	0,0406	0,0327	0,0133
	b_8 (1/K)	0,1429	0,2893	0,0210	0,0890	0,4684	0,1785
	b_9 (1/MPa)	0,1133	0,0762	0,0074	0,0029	0,0081	0,0111
HH	B_{0m} (MPa)	1877,2	2514,9	2581,2	4330,2	3235,6	3648,7
	v_{0m} (cm ³ /g)	1,0864	1,0496	1,0605	0,8137	0,7196	0,7573
	T_{0m} (K)	1370,7	1273,9	1277,8	1437,2	1242,7	1327,6
	B_{0s} (MPa)	2689,0	5508,9	5242,2	5634,4	4112,4	6393,9
	v_{0s} (cm ³ /g)	1,0241	0,9064	0,9097	0,7828	0,7426	0,6945
	T_{0s} (K)	1574,8	1284,6	830,57	1396,3	1576,0	1170,2
MCM	P^* (MPa)	406,30	497,88	516,67	882,19	668,30	717,11
	v^* (cm ³ /g)	1,0656	1,0435	1,0492	0,8110	0,7141	0,7510
	T^* (K)	5825,1	5601,7	5521,4	6392,2	5457,8	5774,1
SHT	P^* (MPa)	445,72	509,45	509,45	922,41	714,20	678,21
	v^* (cm ³ /g)	1,0880	1,0730	1,0836	0,8285	0,7288	0,7783
	T^* (K)	2929,4	2864,6	2855,9	3209,4	2737,2	3016,0

^a Polipropileno isotático^b Polietileno linear^c Poli(etileno-1-octeno)^d Poliamida 6^e Polilactato^f Poli(butileno-succinato) ramificado

A qualidade da estimação dos parâmetros foi quantificada pelo desvio padrão obtido a partir da matriz de covariância. As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram os desvios padrão, expressos em porcentagem, dos parâmetros das EdE para polímeros amorfos e semicristalinos, respectivamente.

Tabela 4.5. Desvio padrão percentual para os parâmetros estimados das equações de estado para polímeros amorfos (%).

EdE	Parâmetro	Desvio padrão percentual (%)					
		PS	PC	PMMA	PCHMA	PnBMA	PoMS
Tait	b_{1m} (cm ³ /g)	0,0015	0,0025	0,0024	0,0017	0,0014	0,0013
	b_{2m} (cm ³ /gK)	0,0461	0,0392	0,1042	0,0477	0,0532	0,0492
	b_{3m} (MPa)	0,0672	0,1062	0,1512	0,0629	0,0998	0,0882
	b_{4m} (1/K)	0,2749	0,2218	0,6696	0,1845	0,4290	0,2388
	b_{1s} (cm ³ /g)	0,0015	0,0035	0,0007	0,0014	0,0011	0,0018
	b_{2s} (cm ³ /gK)	0,1116	0,2435	0,1665	0,1118	0,3084	0,0996
	b_{3s} (MPa)	0,0645	0,1005	0,0303	0,0486	0,0373	0,0649
	b_{4s} (1/K)	0,6080	0,7384	0,3877	0,3082	0,8858	1,2603
	b_5 (K)	0,0026	0,0059	0,0034	0,0030	0,0039	0,0028
	b_6 (K/MPa)	0,0211	0,0885	0,0692	0,0441	0,0528	0,0350
HH	B_{0m} (MPa)	1,3157	2,6453	5,0184	1,3573	2,5917	2,1292
	v_{0m} (cm ³ /g)	0,6226	1,3425	0,7592	0,7058	0,6388	0,6503
	T_{0m} (K)	0,2884	0,6255	0,7126	0,3327	0,4040	0,3724
	B_{0s} (MPa)	3,6067	7,8331	3,2444	3,7264	3,3230	4,6353
	v_{0s} (cm ³ /g)	0,5102	1,4375	0,5568	0,6056	0,7577	0,6413
	T_{0s} (K)	0,4872	1,3898	0,4136	0,5196	0,4846	0,7396
MCM	P^* (MPa)	0,4534	0,9018	2,1312	0,8393	0,6733	0,9196
	v^* (cm ³ /g)	0,0822	0,1447	0,2813	0,1353	0,1177	0,1612
	T^* (K)	0,3985	0,5280	1,1607	0,5389	0,5621	0,6911
SHT	P^* (MPa)	1,0068	2,1852	6,4028	2,1551	1,3689	4,3201
	v^* (cm ³ /g)	0,1769	0,3835	0,8736	0,3381	0,2329	0,7175
	T^* (K)	0,8431	1,3560	3,4399	1,3222	1,1022	2,7175

Tabela 4.6. Desvio padrão percentual para os parâmetros estimados das equações de estado para polímeros semicristalinos (%).

EdE	Parâmetro	Desvio padrão percentual (%)					
		iPP	LPE	EOC	PA6	PLA	PBS-B
Tait	b_{1m} (cm ³ /g)	0,0021	0,0022	0,0018	0,0030	0,0043	0,0035
	b_{2m} (cm ³ /gK)	0,0378	0,0509	0,0304	0,0873	0,1455	0,0788
	b_{3m} (MPa)	0,0438	0,0769	0,0577	0,0860	0,1041	0,1278
	b_{4m} (1/K)	0,1116	0,2521	0,1411	0,5355	0,5810	0,4383
	b_{1s} (cm ³ /g)	0,0033	0,0030	0,0975	0,0020	0,0025	0,0109
	b_{2s} (cm ³ /gK)	0,0743	0,1063	1,1831	0,0396	0,0695	0,2850
	b_{3s} (MPa)	0,0765	0,0825	1,3530	0,0496	0,0902	0,3480
	b_{4s} (1/K)	0,1556	0,5972	3,0337	0,0830	0,1984	1,1048
	b_5 (K)	0,0055	0,0061	0,0068	0,0020	0,0056	0,0064
	b_6 (K/MPa)	4,1917	0,1129	0,1164	0,1127	4,9477	0,1897
	b_7 (cm ³ /g)	0,2083	0,1569	1,9711	0,0709	0,1187	2,7994
	b_8 (1/K)	0,1600	0,1153	1,4194	0,0718	0,2048	1,4186
	b_9 (1/MPa)	0,2824	0,1072	0,5776	0,2204	0,2998	1,3604
HH	B_{0m} (MPa)	0,9060	1,5167	1,3639	2,6157	1,6826	3,1454
	v_{0m} (cm ³ /g)	1,5161	1,4684	1,1865	1,5780	1,8242	1,8053
	T_{0m} (K)	0,3162	0,4684	0,4502	0,7388	0,6546	0,8649
	B_{0s} (MPa)	3,2847	5,8402	2,0723	1,7457	4,1033	9,2255
	v_{0s} (cm ³ /g)	1,4413	1,0336	1,6756	0,5857	1,0285	2,0437
	T_{0s} (K)	0,9417	0,9761	0,5881	0,3584	0,9510	1,4734
MCM	P^* (MPa)	1,4660	1,7795	0,9554	1,3540	3,7141	1,6693
	v^* (cm ³ /g)	0,1957	0,2740	0,1417	0,1867	0,5219	0,2474
	T^* (K)	0,5207	0,8363	0,4740	0,4969	1,3499	0,8529
SHT	P^* (MPa)	3,5869	4,7145	2,4290	3,4977	9,5570	4,2874
	v^* (cm ³ /g)	0,5217	0,7374	0,3770	0,4958	1,3734	0,6555
	T^* (K)	1,3930	2,2278	1,2422	1,3034	3,5220	2,2253

Os baixos valores dos desvios padrão apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6 indicam que a estimação dos parâmetros das EdE foi adequada.

Os desvios padrão na estimação dos parâmetros da equação Tait exibiram os menores valores, inferiores a 2%. Os desvios padrão do parâmetro b_6 para o caso do iPP e do PLA mostraram os maiores valores, já que a Equação 2.7 considera a relação da temperatura de transição com a pressão linear, porém em alguns casos, como nesses citados, isso não ocorre.

Para todas as equações de estado, percebe-se que os maiores desvios padrão foram encontrados para os parâmetros que estão relacionados à pressão. Esse fato pode ser justificado pela ampla faixa de pressão analisada, com variação de 3 ordens de magnitude. Já os menores desvios padrão não apresentaram a mesma correlação. Para as EdE Tait, MCM e SHT, os parâmetros b_1 e v^* , relacionados ao volume, exibiram os menores valores. Mas para a equação HH, o parâmetro T_0 , relacionado à temperatura, apresentou o menor valor.

Além do desvio padrão, é importante analisar a matriz de correlação a partir da matriz de covariância. As Tabelas 4.7 a 4.10 mostram as matrizes de correlação dos parâmetros das EdE. Verifica-se que todos os parâmetros das equações de estado para os polímeros amorfos, em geral, estão fortemente correlacionados. Além disso, percebe-se que as correlações entre os parâmetros da EdE Tait nos estados fundido e sólido não mantêm o mesmo sinal de correlação, em alguns casos. Porém, as correlações entre os parâmetros da equação HH nos estados fundido e sólido apresentaram o mesmo sinal de correlação em todos os casos analisados. Outro fato que se observa é que as EdE MCM e SHT apresentaram as mesmas características, em relação ao sinal e magnitude dos coeficientes de correlação. Para o caso dos polímeros semicristalinos, observa-se, através das matrizes de correlação, que todos os parâmetros das equações de estado, com exceção dos parâmetros da EdE Tait para os polímeros no estado sólido, apresentam comportamentos semelhantes aos polímeros amorfos. No caso da EdE Tait para o estado sólido, as correlações dos parâmetros b_{1s} , b_{2s} , b_{3s} e b_{4s} exibiram valores próximos para os seis polímeros estudados. Entretanto, os parâmetros b_7 , b_8 e b_9 da EdE Tait revelam uma ampla variação de valores de correlação entre si e com os demais parâmetros (b_{1s} , b_{2s} , b_{3s} e b_{4s}).

Tabela 4.7. Matriz de correlação entre os parâmetros estimados da EdE Tait.

Polímero	Parâmetros das equações do modelo Tait											
	b_5 e b_6		b_{1s}, b_{2s}, b_{3s} e b_{4s}				b_{1m}, b_{2m}, b_{3m} e b_{4m}					
PS	1	-0,85	0,91	-0,84	0,75	1	-0,88	-0,76	-0,78	-0,88	-0,76	-0,78
	-0,85	1	1	-0,77	0,84	-0,88	1	0,60	0,75	1	0,60	0,75
PC	1	-0,73	0,85	-0,90	0,71	1	-0,80	-0,62	-0,63	1	-0,80	-0,62
	-0,73	1	1	-0,72	0,89	-0,80	1	0,38	0,59	-0,80	1	0,38
PMMA	1	-0,72	0,33	-0,81	0,21	1	-0,94	-0,66	-0,54	1	-0,94	-0,66
	-0,72	1	1	-0,16	0,89	-0,94	1	0,71	0,65	-0,94	1	0,71
PCHMA	1	-0,75	0,86	-0,88	0,68	1	-0,92	-0,65	-0,67	1	-0,92	-0,65
	-0,75	1	1	-0,76	0,83	-0,92	1	0,56	0,68	-0,92	1	0,56
PnBMA	1	-0,75	0,58	-0,87	0,49	1	-0,90	-0,62	-0,64	1	-0,90	-0,62
	-0,75	1	1	-0,45	0,94	-0,90	1	0,51	0,61	-0,90	1	0,51
PoMS	1	-0,75	0,92	-0,91	0,80	1	-0,88	-0,59	-0,61	1	-0,88	-0,59
	-0,75	1	1	-0,83	0,88	-0,88	1	0,46	0,57	-0,88	1	0,46
Amorfo	1	-0,75	0,80	-0,86	1	1	-0,88	-0,59	-0,61	1	-0,88	-0,59
	-0,75	1	0,80	-0,86	1	-0,88	1	0,46	0,57	-0,88	1	0,46
Amorfo	1	-0,75	0,88	-0,86	1	1	-0,88	-0,59	-0,61	1	-0,88	-0,59
	-0,75	1	0,88	-0,86	1	-0,88	1	0,46	0,57	-0,88	1	0,46

Tabela 4.7. (continuação)

Polímero	Parâmetros das equações do modelo Tait																	
	b_5 e b_6			$b_{1s}, b_{2s}, b_{3s}, b_{4s}, b_7, b_8$ e b_9						b_{1m}, b_{2m}, b_{3m} e b_{4m}								
iPP	1	0,92	-0,87	0,61	0,33	0,49	0,22	1	-0,80	-0,80	-0,78	-0,68	1	-0,80	1	0,59	0,78	1
	0,92	1	-0,82	0,76	0,28	0,43	0,19	-0,87	1	-0,77	-0,42	-0,19	-0,80	1	0,59	0,78	-0,68	1
	-0,87	-0,82	1	-0,77	-0,28	-0,42	-0,19	0,61	0,33	0,49	0,22	1	-0,80	-0,80	-0,78	-0,68	1	1
	0,61	0,76	-0,77	1	0,17	0,27	0,12	0,76	0,28	0,43	0,19	-0,87	1	0,59	0,78	-0,68	1	1
	0,33	0,28	0,17	0,17	1	0,96	0,39	0,28	0,28	0,17	0,27	0,12	-0,80	1	0,59	0,78	-0,68	1
	0,49	0,43	-0,42	0,27	0,96	1	0,40	-0,42	-0,42	0,27	0,96	0,39	0,68	0,55	1	0,94	1	1
	0,22	0,19	-0,19	0,12	0,39	0,40	1	-0,19	-0,19	0,12	0,39	0,40	-0,67	0,68	0,94	1	1	1
Semicristalino	1	0,91	-0,89	0,70	0,16	0,61	0,53	1	-0,87	-0,87	-0,68	-0,67	1	-0,87	1	0,55	0,68	1
LPE	0,91	1	-0,80	0,83	0,13	0,53	0,46	-0,89	1	-0,78	-0,45	-0,33	-0,87	1	0,55	0,68	-0,67	1
	-0,89	-0,80	1	-0,78	0,03	-0,45	-0,33	0,70	0,16	0,61	0,53	0,46	-0,87	1	0,55	0,68	-0,67	1
	0,70	0,83	-0,78	1	-0,09	0,30	0,19	0,83	0,13	0,53	0,46	-0,33	-0,87	1	0,55	0,68	-0,67	1
	0,16	0,13	0,03	-0,09	1	0,65	0,82	0,03	0,03	0,30	0,19	-0,33	-0,87	1	0,55	0,68	-0,67	1
	0,61	0,53	-0,45	0,30	0,65	1	0,96	-0,45	-0,45	0,30	0,65	0,82	-0,87	1	0,55	0,68	-0,67	1
	0,53	0,46	-0,33	0,19	0,82	0,96	1	-0,33	-0,33	0,19	0,82	0,96	-0,87	1	0,55	0,68	-0,67	1
EOC	1	0,99	-0,99	0,92	-0,99	0,98	0,52	1	-0,86	-0,86	-0,69	-0,67	1	-0,86	1	0,56	0,70	1
	0,99	1	-0,99	0,95	-0,99	0,94	0,45	-0,99	1	-0,96	-0,95	-0,41	-0,86	1	0,56	0,70	-0,67	1
	-0,99	-0,99	1	-0,96	0,99	-0,95	-0,41	0,92	-0,99	0,98	0,52	1	-0,86	1	0,56	0,70	-0,67	1
	0,92	0,95	-0,96	1	-0,93	0,84	0,19	0,95	0,95	0,94	0,45	-0,41	-0,86	1	0,56	0,70	-0,67	1
	-0,99	-0,99	0,99	-0,93	1	-0,97	-0,50	-0,96	0,99	-0,95	-0,41	1	-0,86	1	0,56	0,70	-0,67	1
	0,98	0,94	-0,95	0,84	-0,97	1	0,64	-0,93	0,99	-0,93	-0,97	-0,50	-0,86	1	0,56	0,70	-0,67	1
	0,52	0,45	-0,41	0,19	-0,50	0,64	1	-0,41	-0,41	0,19	-0,50	0,64	-0,86	1	0,56	0,70	-0,67	1

Tabela 4.7. (continuação)

Polímero	Parâmetros das equações do modelo Tait												
	b_5 e b_6		$b_{1s}, b_{2s}, b_{3s}, b_{4s}, b_7, b_8$ e b_9						b_{1m}, b_{2m}, b_{3m} e b_{4m}				
PA6	$\begin{bmatrix} 1 & -0,80 \\ -0,80 & 1 \end{bmatrix}$		0,93	-0,72	0,48	-0,78	0,53	-0,46	1	-0,87	-0,79	-0,71	$\begin{bmatrix} 1 & -0,87 & -0,79 & -0,71 \\ -0,87 & 1 & 0,66 & 0,80 \\ -0,79 & 0,66 & 1 & 0,88 \\ -0,71 & 0,80 & 0,88 & 1 \end{bmatrix}$
	0,93	1	-0,72	0,66	-0,71	0,46	-0,48	-0,87	1	0,66	0,80		
	-0,72	-0,72	1	-0,83	0,57	-0,08	0,81	-0,79	0,66	1	0,88		
Semicristalino	PLA	$\begin{bmatrix} 1 & -0,73 \\ -0,73 & 1 \end{bmatrix}$	0,87	-0,77	0,60	-0,64	0,20	-0,37	1	-0,89	-0,79	-0,73	$\begin{bmatrix} 1 & -0,89 & -0,79 & -0,73 \\ -0,89 & 1 & 0,70 & 0,79 \\ -0,79 & 0,70 & 1 & 0,90 \\ -0,73 & 0,79 & 0,90 & 1 \end{bmatrix}$
			0,87	1	-0,70	0,75	-0,56	-0,35	-0,89	1	0,70	0,79	
			-0,77	-0,70	1	-0,83	0,56	-0,07	0,67	-0,79	0,70	0,90	
PBS-B	PBS-B	$\begin{bmatrix} 1 & -0,73 \\ -0,73 & 1 \end{bmatrix}$	0,97	-0,90	0,81	-0,89	0,82	-0,56	1	-0,85	-0,68	-0,64	$\begin{bmatrix} 1 & -0,85 & -0,68 & -0,64 \\ -0,85 & 1 & 0,57 & 0,57 \\ -0,68 & 0,57 & 1 & 0,92 \\ -0,64 & 0,70 & 0,92 & 1 \end{bmatrix}$
			0,97	1	-0,88	0,86	-0,86	0,77	-0,56	-0,85	1	0,57	
			-0,90	-0,88	1	-0,93	0,84	-0,63	0,78	-0,68	0,57	1	
			0,81	-0,93	1	-0,76	0,53	-0,77	0,70	0,92	1		
			-0,89	0,84	-0,76	1	-0,87	0,68	0,70	0,92	1		
			0,82	-0,63	0,53	-0,87	1	-0,24	0,68	0,92	1		
			-0,56	0,78	-0,77	0,68	-0,24	1	0,68	0,92	1		

Tabela 4.8. Matriz de correlação entre os parâmetros estimados da EdE HH.

Polímero	Parâmetros das equações do modelo HH					
	B_{0_s}, T_{0_s} e ν_{0_s}			B_{0_m}, T_{0_m} e ν_{0_m}		
Amorfo	PS	$\begin{bmatrix} 1 & 0,78 & 0,96 \\ 0,78 & 1 & 0,82 \\ 0,96 & 0,82 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,78 & 0,88 \\ 0,78 & 1 & 0,94 \\ 0,88 & 0,94 & 1 \end{bmatrix}$			
	PC	$\begin{bmatrix} 1 & 0,45 & 0,93 \\ 0,45 & 1 & 0,62 \\ 0,93 & 0,62 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,10 & 0,60 \\ 0,10 & 1 & 0,66 \\ 0,60 & 0,66 & 1 \end{bmatrix}$			
	PMMA	$\begin{bmatrix} 1 & 0,84 & 0,94 \\ 0,84 & 1 & 0,91 \\ 0,94 & 0,91 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,93 & 0,92 \\ 0,93 & 1 & 0,90 \\ 0,92 & 0,90 & 1 \end{bmatrix}$			
	PCHMA	$\begin{bmatrix} 1 & 0,74 & 0,94 \\ 0,74 & 1 & 0,81 \\ 0,94 & 0,81 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,81 & 0,82 \\ 0,81 & 1 & 0,93 \\ 0,82 & 0,93 & 1 \end{bmatrix}$			
	PnBMA	$\begin{bmatrix} 1 & 0,88 & 0,95 \\ 0,88 & 1 & 0,95 \\ 0,95 & 0,95 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,75 & 0,85 \\ 0,75 & 1 & 0,90 \\ 0,85 & 0,90 & 1 \end{bmatrix}$			
	PoMS	$\begin{bmatrix} 1 & 0,41 & 0,93 \\ 0,41 & 1 & 0,59 \\ 0,93 & 0,59 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,77 & 0,83 \\ 0,77 & 1 & 0,91 \\ 0,83 & 0,91 & 1 \end{bmatrix}$			
Semicristalino	iPP	$\begin{bmatrix} 1 & 0,43 & 0,79 \\ 0,43 & 1 & 0,70 \\ 0,79 & 0,70 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,04 & -0,32 \\ 0,04 & 1 & 0,52 \\ -0,32 & 0,52 & 1 \end{bmatrix}$			
	LPE	$\begin{bmatrix} 1 & 0,51 & 0,87 \\ 0,51 & 1 & 0,77 \\ 0,87 & 0,77 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,56 & 0,51 \\ 0,56 & 1 & 0,85 \\ 0,51 & 0,85 & 1 \end{bmatrix}$			
	EOC	$\begin{bmatrix} 1 & 0,53 & 0,70 \\ 0,53 & 1 & 0,90 \\ 0,70 & 0,90 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,41 & 0,55 \\ 0,41 & 1 & 0,78 \\ 0,55 & 0,78 & 1 \end{bmatrix}$			
	PA6	$\begin{bmatrix} 1 & 0,58 & 0,90 \\ 0,58 & 1 & 0,83 \\ 0,90 & 0,83 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,87 & 0,88 \\ 0,87 & 1 & 0,96 \\ 0,88 & 0,96 & 1 \end{bmatrix}$			
	PLA	$\begin{bmatrix} 1 & 0,53 & 0,88 \\ 0,53 & 1 & 0,73 \\ 0,88 & 0,73 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,78 & 0,64 \\ 0,78 & 1 & 0,92 \\ 0,64 & 0,92 & 1 \end{bmatrix}$			
	PBS-B	$\begin{bmatrix} 1 & 0,62 & 0,90 \\ 0,62 & 1 & 0,83 \\ 0,90 & 0,83 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0,66 & 0,77 \\ 0,66 & 1 & 0,87 \\ 0,77 & 0,87 & 1 \end{bmatrix}$			

Tabela 4.9. Matriz de correlação entre os parâmetros estimados da EdE MCM.

Polímero	Parâmetros do modelo MCM		
	P^*, T^* e v^*		
Amorfo	PS	$\begin{bmatrix} 1 & -0,84 & -0,89 \\ -0,84 & 1 & 0,99 \\ -0,89 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PC	$\begin{bmatrix} 1 & -0,49 & -0,64 \\ -0,49 & 1 & 0,97 \\ -0,64 & 0,97 & 1 \end{bmatrix}$	
	PMMA	$\begin{bmatrix} 1 & -0,96 & -0,97 \\ -0,96 & 1 & 0,99 \\ -0,97 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PCHMA	$\begin{bmatrix} 1 & -0,92 & -0,93 \\ -0,92 & 1 & 0,99 \\ -0,93 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PnBMA	$\begin{bmatrix} 1 & -0,88 & -0,91 \\ -0,88 & 1 & 0,99 \\ -0,91 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PoMS	$\begin{bmatrix} 1 & -0,93 & -0,95 \\ -0,93 & 1 & 0,99 \\ -0,95 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
Semicristalino	iPP	$\begin{bmatrix} 1 & -0,81 & -0,94 \\ -0,81 & 1 & 0,95 \\ -0,94 & 0,95 & 1 \end{bmatrix}$	
	LPE	$\begin{bmatrix} 1 & -0,90 & -0,95 \\ -0,90 & 1 & 0,99 \\ -0,95 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	EOC	$\begin{bmatrix} 1 & -0,79 & -0,89 \\ -0,79 & 1 & 0,97 \\ -0,89 & 0,97 & 1 \end{bmatrix}$	
	PA6	$\begin{bmatrix} 1 & -0,86 & -0,92 \\ -0,86 & 1 & 0,99 \\ -0,92 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PLA	$\begin{bmatrix} 1 & -0,95 & -0,98 \\ -0,95 & 1 & 0,99 \\ -0,98 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PBS-B	$\begin{bmatrix} 1 & -0,80 & -0,89 \\ -0,80 & 1 & 0,98 \\ -0,80 & 0,98 & 1 \end{bmatrix}$	

Tabela 4.10. Matriz de correlação entre os parâmetros estimados da EdE SHT.

Polímero	Parâmetros do modelo SHT		
	P^*, T^* e v^*		
Amorfo	PS	$\begin{bmatrix} 1 & -0,94 & -0,96 \\ -0,94 & 1 & 0,99 \\ -0,96 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PC	$\begin{bmatrix} 1 & -0,76 & -0,83 \\ -0,76 & 1 & 0,99 \\ -0,83 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PMMA	$\begin{bmatrix} 1 & -0,99 & -0,99 \\ -0,99 & 1 & 0,99 \\ -0,99 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PCHMA	$\begin{bmatrix} 1 & -0,97 & -0,98 \\ -0,97 & 1 & 0,99 \\ -0,98 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PnBMA	$\begin{bmatrix} 1 & -0,95 & -0,96 \\ -0,95 & 1 & 0,99 \\ -0,96 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PoMS	$\begin{bmatrix} 1 & -0,99 & -0,99 \\ -0,99 & 1 & 0,99 \\ -0,99 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
Semicristalino	iPP	$\begin{bmatrix} 1 & -0,88 & -0,96 \\ -0,88 & 1 & 0,97 \\ -0,96 & 0,97 & 1 \end{bmatrix}$	
	LPE	$\begin{bmatrix} 1 & -0,95 & -0,98 \\ -0,95 & 1 & 0,99 \\ -0,98 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	EOC	$\begin{bmatrix} 1 & -0,90 & -0,95 \\ -0,90 & 1 & 0,99 \\ -0,95 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PA6	$\begin{bmatrix} 1 & -0,91 & -0,95 \\ -0,91 & 1 & 0,99 \\ -0,95 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PLA	$\begin{bmatrix} 1 & -0,97 & -0,98 \\ -0,97 & 1 & 0,99 \\ -0,98 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	
	PBS-B	$\begin{bmatrix} 1 & -0,91 & -0,95 \\ -0,91 & 1 & 0,99 \\ -0,95 & 0,99 & 1 \end{bmatrix}$	

Além disso, uma análise da qualidade do ajuste dos parâmetros das equações de estado Tait, HH, MCM e SHT foi realizada através da comparação dos valores

correlacionados de volume específico e os dados experimentais utilizados para o ajuste. Os resultados estatísticos para os polímeros no estado fundido estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Resultados estatísticos das EdE na correlação do volume específico no estado fundido.

Polímero	Tait		HH		MCM		SHT	
	<i>E</i> (%)	<i>R</i> ²	<i>E</i> (%)	<i>R</i> ²	<i>E</i> (%)	<i>R</i> ²	<i>E</i> (%)	<i>R</i> ²
PS	0,0351	0,9997	0,0601	0,9991	0,0342	0,9997	0,0461	0,9995
PC	0,0548	0,9995	0,1217	0,9984	0,0955	0,9982	0,0783	0,9991
PMMA	0,0826	0,9976	0,0931	0,9969	0,0909	0,9970	0,1035	0,9962
PCHMA	0,0315	0,9998	0,1041	0,9983	0,0701	0,9992	0,0587	0,9995
PnBMA	0,0237	0,9999	0,0389	0,9995	0,0249	0,9998	0,1036	0,9975
PoMS	0,0927	0,9975	0,1242	0,9953	0,1045	0,9959	0,1784	0,9923
iPP	0,0841	0,9996	0,1982	0,9981	0,1097	0,9992	0,1464	0,9990
LPE	0,0412	0,9998	0,0640	0,9995	0,0332	0,9999	0,0608	0,9996
EOC	0,0449	0,9998	0,0978	0,9991	0,0835	0,9993	0,0691	0,9995
PA6	0,0902	0,9987	0,0840	0,9987	0,0777	0,9988	0,0921	0,9981
PLA	0,0215	1,0000	0,0447	0,9998	0,0412	0,9998	0,0545	0,9997
PBS-B	0,0354	0,9999	0,0599	0,9995	0,0392	0,9998	0,0467	0,9997
Média	0,0531	0,9993	0,0909	0,9985	0,0671	0,9989	0,0865	0,9983

Pode-se verificar, na Tabela 4.11, que a equação Tait exibiu os menores valores do módulo do desvio relativo médio e os maiores coeficientes de determinação na maioria dos casos, além de exibir as melhores médias. Porém, as demais equações de estado estudadas também apresentaram resultados satisfatórios, com valores próximos aos da EdE Tait.

As equações de estado Tait e HH foram comparadas no ajuste do volume específico dos polímeros sólidos. Como o comportamento PvT de polímeros no estado sólido depende da sua estrutura morfológica, os resultados estatísticos das correlações pelas EdE foram separados em polímeros amorfos e semicristalinos. A Tabela 4.12 apresenta os resultados para os polímeros no estado sólido.

Tabela 4.12. Resultados estatísticos das EdE na correlação do volume específico no estado sólido.

Polímero	Tait		HH	
	E (%)	R^2	E (%)	R^2
PS	0,0330	0,9993	0,0297	0,9992
PC	0,0424	0,9990	0,0965	0,9958
PMMA	0,0996	0,9927	0,1192	0,9899
PCHMA	0,0599	0,9972	0,0892	0,9941
PnBMA	0,0203	0,9998	0,0351	0,9995
PoMS	0,1044	0,9913	0,1204	0,9873
iPP	0,1045	0,9988	0,9783	0,8164
LPE	0,1779	0,9959	0,7215	0,6795
EOC	0,0408	0,9998	0,1388	0,9969
PA6	0,1657	0,9954	0,6898	0,9175
PLA	0,1952	0,9948	0,6157	0,9134
PBS-B	0,0545	0,9991	0,2452	0,9700
Média dos Amorfos	0,0599	0,9966	0,0817	0,9943
Média dos Semicristalinos	0,1325	0,9969	0,5666	0,8823

Na Tabela 4.12, observa-se que, a equação Tait mostrou os menores valores do módulo do desvio relativo médio e os maiores coeficientes de determinação para os polímeros amorfos, assim como no caso de polímeros no estado fundido. A equação de estado HH exibiu resultados adequados, com valores próximos aos da EdE Tait. Entretanto, no caso de polímeros semicristalinos, os resultados presentes na Tabela 4.12 mostram uma maior diferença entre as equações Tait e HH na correlação do volume específico. A EdE Tait apresentou os melhores resultados, com os menores valores do módulo do desvio relativo médio e os maiores coeficientes de determinação.

Além disso, pode-se observar que no caso do EOC, a equação de estado HH demonstrou uma correlação com valores melhores, semelhantes às médias da EdE Tait, e com valores próximos aos encontrados para o ajuste de volume específico dos polímeros amorfos. Este resultado deve-se provavelmente ao baixo grau de cristalinidade do EOC, 17,6% (SATO et al., 2007), que torna o comportamento PvT no estado sólido semelhante de um polímero amorfo. A Figura 4.1 compara as curvas

PvT do polipropileno e do poli(etileno-1-octeno) obtidas pela EdE HH com os dados experimentais. Esse comportamento PvT do EOC no estado sólido explica os maiores desvios padrão dos parâmetros da EdE Tait (Tabela 4.5). Como nesse caso não ocorre uma mudança abrupta do volume específico durante a transição de fase, o termo v_t é minimizado, causando um maior número de iterações para encontrar os valores dos parâmetros. Na estimação dos parâmetros para o EOC foram necessárias 34 iterações no ajuste, já no caso do iPP houveram 9 iterações. Porém, mesmo assim, a equação Tait descreveu adequadamente o diagrama PvT do poli(etileno-1-octeno) no estado sólido, conforme ilustra a Figura 4.2.

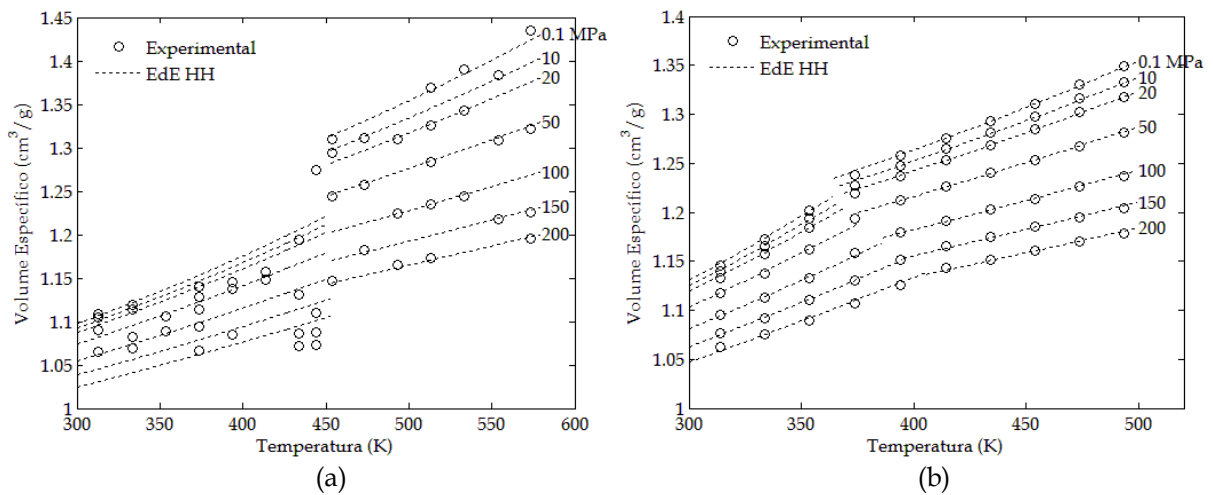


Figura 4.1. Diagrama PvT correlacionado pela EdE HH: (a) iPP e (b) EOC.

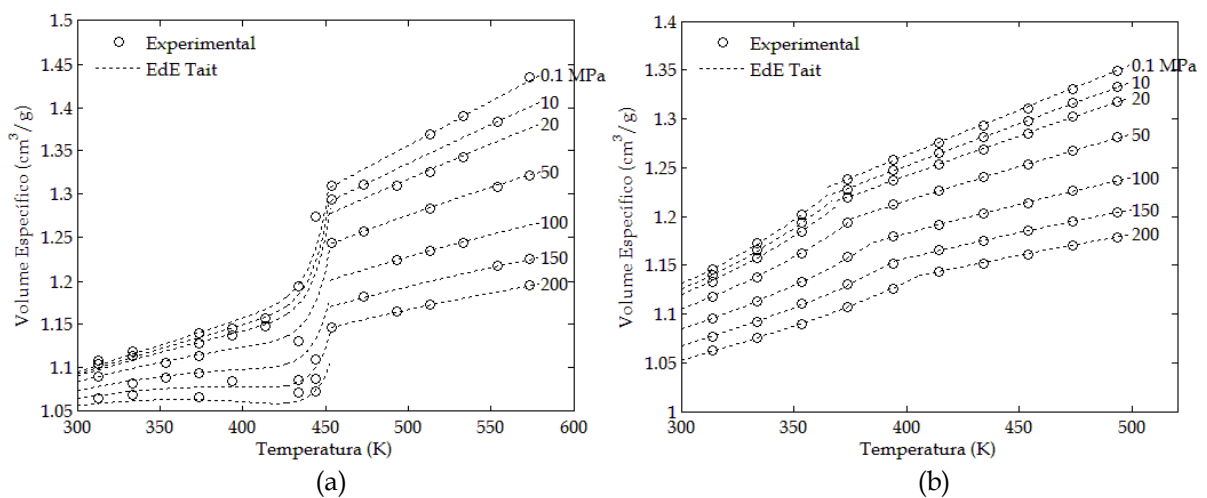


Figura 4.2. Diagrama PvT correlacionado pela EdE Tait: (a) iPP e (b) EOC.

4.3 Análise Estatística da Qualidade da Predição do Volume Específico

As equações de estado Tait, HH, MCM e SHT foram comparadas na predição do volume específico do poliestireno, policarbonato, poli(ciclohexil-metacrilato), polipropileno isotático, poliamida 6 e poli(butileno-succinato) ramificado, em pontos experimentais diferentes dos empregados para a estimação dos parâmetros.

Os resultados estatísticos para os polímeros no estado fundido estão apresentados nas Tabelas 4.13 e 4.14.

Tabela 4.13. Resultados estatísticos das EdE na predição do volume específico no estado fundido.

Polímero	Tait		HH		MCM		SHT	
	<i>E</i> (%)	<i>R</i> ²	<i>E</i> (%)	<i>R</i> ²	<i>E</i> (%)	<i>R</i> ²	<i>E</i> (%)	<i>R</i> ²
PS	0,0394	0,9997	0,0581	0,9992	0,0323	0,9997	0,0520	0,9995
PC	0,0723	0,9994	0,1077	0,9990	0,1333	0,9976	0,1141	0,9988
PCHMA	0,0364	0,9998	0,1136	0,9984	0,0808	0,9992	0,0612	0,9995
IPP	0,1028	0,9996	0,1600	0,9988	0,1320	0,9991	0,1478	0,9990
PA6	0,1070	0,9978	0,1010	0,9980	0,0804	0,9992	0,1059	0,9987
PBS-B	0,0444	0,9998	0,0583	0,9996	0,0612	0,9995	0,0733	0,9994
Média	0,0671	0,9994	0,0998	0,9988	0,0867	0,9991	0,0924	0,9992

Tabela 4.14. Teste F das EdE na predição do volume específico no estado fundido.

Polímero	<i>F_c</i> ^a				<i>F_{tab}</i> ^b
	Tait	HH	MCM	SHT	
PS	8,38×10 ⁻⁴	1,81×10 ⁻⁹	6,38×10 ⁻⁴	0,0013	1,4792
PC	4,84×10 ⁻⁴	7,27×10 ⁻⁴	0,0018	9,08×10 ⁻⁴	1,4465
PCHMA	6,11×10 ⁻⁴	4,03×10 ⁻⁹	0,0020	0,0014	1,4984
IPP	0,0017	0,0043	0,0031	0,0035	1,5200
PA6	0,0129	0,0101	0,0040	0,0067	1,6253
PBS-B	1,66×10 ⁻⁴	2,48×10 ⁻⁴	2,75×10 ⁻⁴	3,40×10 ⁻⁴	1,5891

^a F calculado

^b F tabelado

Na Tabela 4.13 observa-se que a equação Tait exibiu novamente os menores valores do módulo do desvio relativo médio e os maiores coeficientes de determinação na maioria dos casos, além de exibir as melhores médias. As demais equações de estado estudadas também apresentaram resultados satisfatórios, com valores próximos aos da EdE Tait. Além disso, verifica-se, pela Tabela 4.14, que não existe diferença significativa entre os conjuntos de dados (F calculados menores que os F tabelados), demonstrando que as equações são, de um modo geral, adequadas para analisar o comportamento PvT de polímeros fundidos.

Análise similar foi realizada na predição do volume específico dos polímeros sólidos com as equações de estado Tait e HH, sendo estes resultados apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.16. Observa-se que, para o caso dos polímeros amorfos, assim como no caso de polímeros no estado fundido, a equação Tait mostrou os menores valores do módulo do desvio relativo médio e os maiores coeficientes de determinação. Mas a equação de estado HH apresentou valores satisfatórios, próximos aos da EdE Tait.

Tabela 4.15. Resultados estatísticos das EdE na predição do volume específico no estado sólido.

Polímero	Tait		HH	
	E (%)	R^2	E (%)	R^2
PS	0,0201	0,9998	0,0294	0,9994
PC	0,0557	0,9982	0,1395	0,9877
PCHMA	0,0639	0,9976	0,1085	0,9937
iPP	0,4300	0,9249	0,9429	0,8659
PA6	0,1964	0,9920	0,6487	0,9316
PBS-B	0,0890	0,9978	0,1741	0,9899
Média Amorfos	0,0466	0,9985	0,0925	0,9936
Média Semicristalinos	0,2385	0,9716	0,5886	0,9291

Tabela 4.16. Teste F das EdE na predição do volume específico no estado sólido.

Polímero	F_c		F_{tab}
	Tait	HH	
PS	$1,78 \times 10^{-4}$	$4,22 \times 10^{-4}$	1,4393
PC	$1,97 \times 10^{-4}$	0,0012	1,5200
PCHMA	0,0020	0,0049	1,4620
iPP	0,0933	0,1532	1,4792
PA6	0,0297	0,2388	1,4259
PBS-B	$5,40 \times 10^{-4}$	0,0021	1,6689

No caso dos polímeros semicristalinos no estado sólido, os resultados presentes nas Tabelas 4.15 e 4.16 mostram uma maior diferença entre as equações Tait e HH na predição do volume específico. Novamente, a EdE Tait apresentou os melhores resultados, com os menores valores do módulo do desvio relativo médio e os maiores coeficientes de determinação. No entanto, apesar da EdE HH gerar resultados inferiores à equação Tait, essa equação ainda passa no teste F (Tabela 4.16), podendo considerar-se que descreve apropriadamente o comportamento PvT de polímeros semicristalinos no estado sólido.

A Figura 4.3 mostra o desvio percentual nas predições do volume específico em curvas isotérmicas e isobáricas para o policarbonato. Nessa figura, fica evidente que, no caso de polímeros amorfos, as equações de estado exibem pequena variação no desvio percentual, tanto analisando temperatura ou pressão constante. Isso demonstra que as EdE descrevem adequadamente o diagrama PvT, corroborando com os dados do teste F.

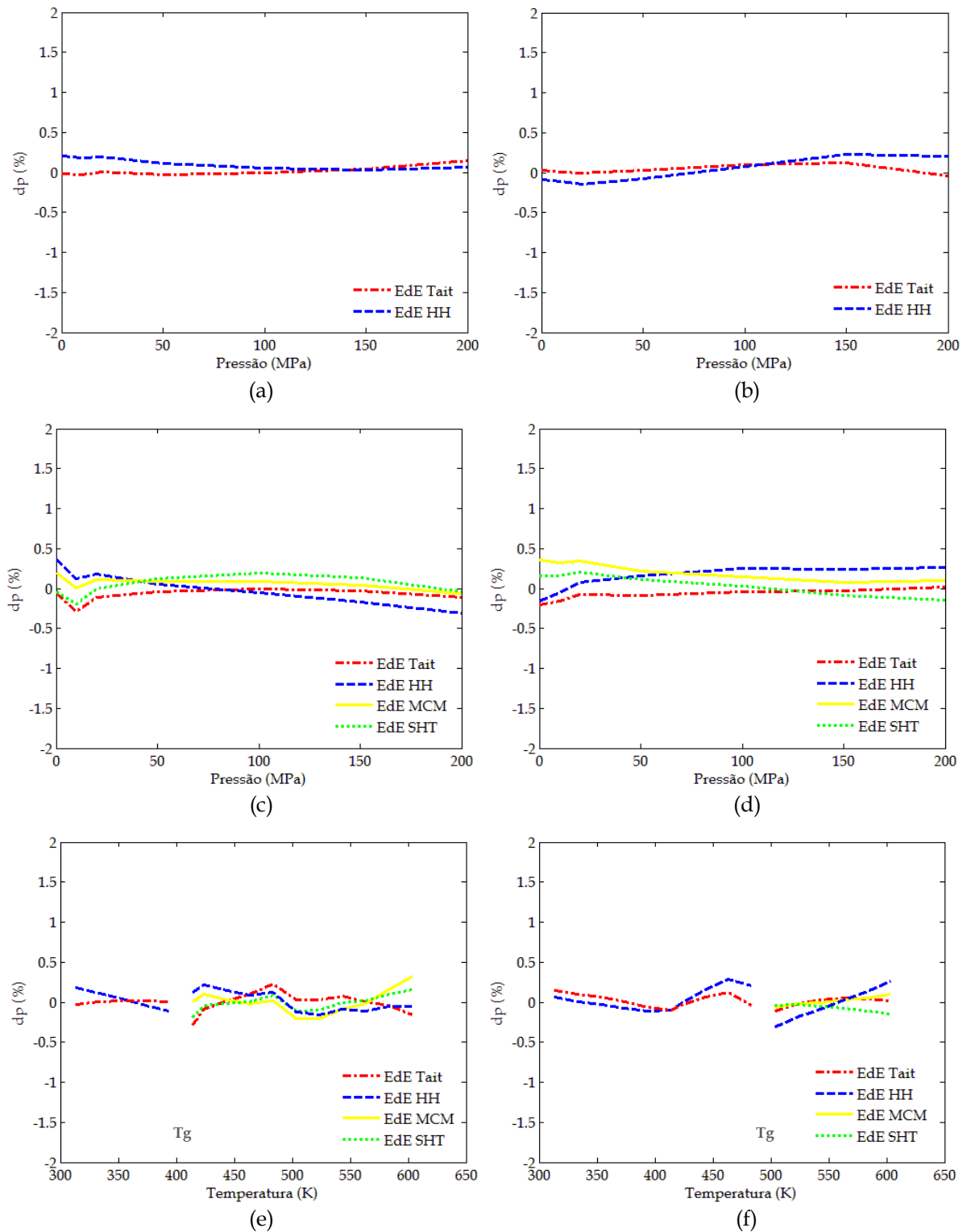


Figura 4.3. Desvio percentual (%) na predição do volume específico do PC: (a) 313,2K, (b) pontos logo abaixo da temperatura de transição, (c) pontos logo acima da temperatura de transição, (d) 603,4 K, (e) 10 MPa e (f) 200 MPa.

Na Figura 4.4 são apresentados os desvios percentuais das predições do volume específico em curvas isotérmicas e isobáricas para o polipropileno.

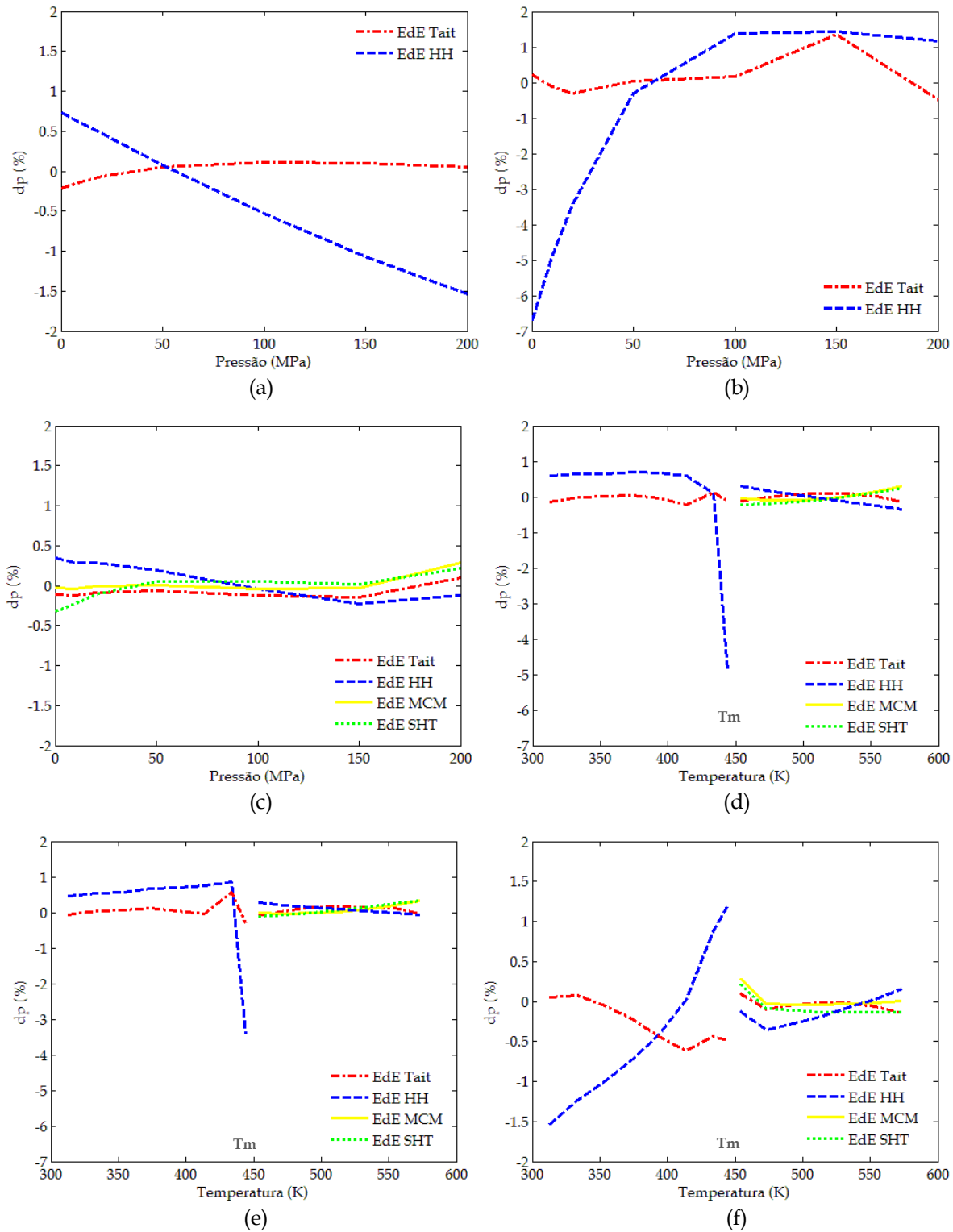


Figura 4.4. Desvio percentual (%) na predição do volume específico do iPP: (a) 313,0K, (b) 443,8 K, (c) 453,6 K, (d) 10 MPa, (e) 20 MPa e (f) 200 MPa.

Na Figura 4.4, verifica-se que as equações de estado mostram pequena variação no desvio percentual do polipropileno no estado fundido, analisando temperatura ou pressão constante. Entretanto, no estado sólido, a EdE HH apresenta altos desvios

percentuais, principalmente em baixas pressões próximas a temperatura de transição. Esse fato ocorre porque a equação HH não consegue descrever adequadamente o processo de transição de estado, não modelando apropriadamente a mudança brusca de volume. O aumento elevado do volume específico com o aquecimento deve-se à destruição do arranjo mais ordenado das cadeias poliméricas no retículo cristalino. A eliminação dessa estrutura regular é influenciada por fatores como pressão, temperatura, taxa de aquecimento, configuração das cadeias poliméricas e fluxo induzido, dificultando a predição por uma equação de estado na região de transição.

4.4 Análise de Sensibilidade

A influência de cada parâmetro das equações de estado sobre a predição do volume específico foi analisada. A Tabela 4.17 apresenta a sensibilidade do volume específico em função dos parâmetros das equações de estado Tait, HH, MCM e SHT nas pressões de 0,1 e 200 MPa sobre determinada região de temperatura para o poliestireno, policarbonato, poli(metil-metacrilato), polipropileno isotático, polietileno linear e poliamida 6. Observa-se que a predição do volume específico apresentou baixa sensibilidade aos parâmetros das equações de estado, com desempenho similar ao observado nas diferentes equações analisadas. Estes resultados estão de acordo com os valores de desvios padrão reportados na seção anterior. Parâmetros com pouca influência sobre o volume específico mostram desvios maiores. Entretanto, a EdE HH exibiu um comportamento diferente. O parâmetro v_0 apresentou o maior valor de sensibilidade normalizada, mas mostrou um desvio padrão intermediário entre os demais parâmetros.

Tabela 4.17. Sensibilidade normalizada do volume específico dos polímeros em relação aos parâmetros das equações de estado.

EdE	Parâmetro	Pressão (MPa)	PS	PC	PMMA	iPP	LPE	PA6
	b_{1m}	0,1	0,9862 ± 0,0090	0,9856 ± 0,0094	0,9796 ± 0,0118	0,9636 ± 0,0208	0,9634 ± 0,0208	0,9848 ± 0,0095
		200	0,9503 ± 0,0070	0,9530 ± 0,0088	0,9605 ± 0,0113	0,9630 ± 0,0208	0,9341 ± 0,0195	0,9742 ± 0,0093
	b_{2m}	0,1	0,0138 ± 0,0090	0,0144 ± 0,0094	0,0204 ± 0,0118	0,0364 ± 0,0208	0,0366 ± 0,0208	0,0152 ± 0,0095
		200	0,0497 ± 0,0070	0,0470 ± 0,0088	0,0395 ± 0,0133	0,0370 ± 0,0208	0,0659 ± 0,0195	0,0258 ± 0,0093
	b_{3m}	0,1	6,3×10 ⁻⁵ ± 3,5×10 ⁻⁶	6,4×10 ⁻⁵ ± 3,3×10 ⁻⁶	4,2×10 ⁻⁵ ± 6,6×10 ⁻⁶	1,7×10 ⁻⁴ ± 2,5×10 ⁻⁵	1,2×10 ⁻⁴ ± 1,6×10 ⁻⁵	7,3×10 ⁻⁵ ± 3,1×10 ⁻⁶
		200	0,0628 ± 0,0012	0,0620 ± 0,0014	0,0528 ± 0,0041	0,0823 ± 0,0035	0,0787 ± 0,0033	0,0618 ± 0,0012
	b_{4m}	0,1	-5,5×10 ⁻⁶ ± 3,8×10 ⁻⁶	-5,2×10 ⁻⁶ ± 3,6×10 ⁻⁶	-1,2×10 ⁻⁵ ± 8,4×10 ⁻⁶	-4,7×10 ⁻⁵ ± 3,2×10 ⁻⁵	-3,0×10 ⁻⁵ ± 2,0×10 ⁻⁵	-5,1×10 ⁻⁶ ± 3,3×10 ⁻⁶
		200	-0,0196 ± 0,0033	-0,0165 ± 0,0036	-0,0282 ± 0,0103	-0,0215 ± 0,0130	-0,0341 ± 0,0120	-0,0073 ± 0,0028
Tait	b_{1s}	0,1	0,9941 ± 0,0039	0,9949 ± 0,0033	0,9889 ± 0,0064	1,0022 ± 0,0659	1,0058 ± 0,0613	1,0067 ± 0,0165
		200	0,9784 ± 0,0031	0,9832 ± 0,0032	0,9783 ± 0,0063	1,0232 ± 0,0141	1,0020 ± 0,0148	0,9852 ± 0,0309
	b_{2s}	0,1	0,0059 ± 0,0039	0,0051 ± 0,0033	0,0111 ± 0,0064	-0,0236 ± 0,0141	-0,0216 ± 0,0130	-0,0141 ± 0,0081
		200	0,0216 ± 0,0031	0,0168 ± 0,0032	0,0217 ± 0,0063	-0,0232 ± 0,0141	-0,0031 ± 0,0125	-0,0052 ± 0,0078
	b_{3s}	0,1	3,4×10 ⁻⁵ ± 1,2×10 ⁻⁶	3,7×10 ⁻⁵ ± 1,2×10 ⁻⁶	4,1×10 ⁻⁵ ± 3,8×10 ⁻⁶	6,0×10 ⁻⁵ ± 1,1×10 ⁻⁵	3,4×10 ⁻⁵ ± 2,3×10 ⁻⁶	5,8×10 ⁻⁵ ± 5,4×10 ⁻⁶
		200	0,0444 ± 7,2×10 ⁻⁴	0,0461 ± 8,5×10 ⁻⁴	0,0492 ± 0,0024	0,0559 ± 0,0059	0,0438 ± 0,0016	0,0565 ± 0,0016
	b_{4s}	0,1	-1,8×10 ⁻⁶ ± 1,2×10 ⁻⁶	-1,9×10 ⁻⁶ ± 1,3×10 ⁻⁶	-6,8×10 ⁻⁶ ± 4,4×10 ⁻⁶	2,0×10 ⁻⁵ ± 9,4×10 ⁻⁶	3,8×10 ⁻⁶ ± 2,1×10 ⁻⁶	9,9×10 ⁻⁶ ± 4,9×10 ⁻⁶
		200	-0,0085 ± 0,0014	-0,0077 ± 0,0016	-0,0156 ± 0,0053	0,0196 ± 0,0103	5,9×10 ⁻⁴ ± 0,0029	0,0036 ± 0,0056

Tabela 4.17. (continuação)

EdE	Parâmetro	Pressão (MPa)	PS	PC	PMMA	iPP	LPE	PA6
Tait	b_7	0,1	-	-	-	$0,0244 \pm 0,0642$	$0,0159 \pm 0,0542$	$0,0074 \pm 0,0090$
		200	-	-	-	$4,5 \times 10^{-5} \pm 1,3 \times 10^{-4}$	$0,0011 \pm 0,0041$	$0,0200 \pm 0,0240$
		0,1	-	-	-	$-0,0210 \pm 0,0407$	$-0,0136 \pm 0,0350$	$-0,0078 \pm 0,0045$
Tait	b_8	200	-	-	-	$-3,4 \times 10^{-5} \pm 6,8 \times 10^{-4}$	$0,0131 \pm 0,0503$	$0,0107 \pm 0,0335$
		0,1	-	-	-	$-8,1 \times 10^{-5} \pm 2,1 \times 10^{-4}$	$-1,2 \times 10^{-4} \pm 4,1 \times 10^{-4}$	$-2,4 \times 10^{-6} \pm 3,0 \times 10^{-6}$
		200	-	-	-	$-3,0 \times 10^{-4} \pm 8,6 \times 10^{-4}$	$-0,0172 \pm 0,0632$	$-0,0132 \pm 0,0158$
HH	B_{0m}	0,1	$6,5 \times 10^{-5} \pm 3,6 \times 10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-5} \pm 2,6 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-5} \pm 2,2 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-4} \pm 2,1 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-4} \pm 1,5 \times 10^{-5}$	$9,5 \times 10^{-5} \pm 5,0 \times 10^{-6}$
		200	$0,0642 \pm 0,0011$	$0,0638 \pm 0,0013$	$0,0485 \pm 0,0016$	$0,0874 \pm 0,0034$	$0,0812 \pm 0,0031$	$0,0727 \pm 0,0016$
		0,1	$1,0000 \pm 4,3 \times 10^{-9}$	$1,0000 \pm 1,3 \times 10^{-5}$	$1,0000 \pm 1,3 \times 10^{-5}$	$1,0000 \pm 4,6 \times 10^{-6}$	$1,0000 \pm 9,4 \times 10^{-6}$	$1,0000 \pm 8,8 \times 10^{-10}$
HH	ν_{0m}	200	$1,0000 \pm 1,5 \times 10^{-6}$	$1,0000 \pm 2,9 \times 10^{-10}$	$1,0000 \pm 1,5 \times 10^{-6}$	$1,0000 \pm 2,0 \times 10^{-8}$	$1,0000 \pm 3,8 \times 10^{-9}$	$1,0000 \pm 4,8 \times 10^{-6}$
		0,1	$-0,1944 \pm 0,0168$	$-0,2432 \pm 0,0123$	$-0,2228 \pm 0,0168$	$-0,3451 \pm 0,0371$	$-0,3674 \pm 0,0323$	$-0,3736 \pm 0,0158$
		200	$-0,1637 \pm 0,0064$	$-0,1965 \pm 0,0070$	$-0,1901 \pm 0,0012$	$-0,1937 \pm 0,0150$	$-0,2179 \pm 0,0135$	$-0,2492 \pm 0,0072$
HH	B_{0s}	0,1	$2,9 \times 10^{-5} \pm 7,2 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-5} \pm 5,3 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-5} \pm 7,1 \times 10^{-7}$	$6,1 \times 10^{-5} \pm 6,5 \times 10^{-6}$	$4,3 \times 10^{-5} \pm 4,1 \times 10^{-6}$	$5,7 \times 10^{-5} \pm 3,5 \times 10^{-6}$
		200	$0,0405 \pm 4,5 \times 10^{-4}$	$0,0402 \pm 4,8 \times 10^{-4}$	$0,0415 \pm 5,9 \times 10^{-4}$	$0,0578 \pm 0,0031$	$0,0479 \pm 0,0026$	$0,0579 \pm 0,0018$
		0,1	$1,0000 \pm 2,2 \times 10^{-10}$	$1,0000 \pm 9,6 \times 10^{-11}$	$1,0000 \pm 5,1 \times 10^{-4}$	$1,0000 \pm 9,6 \times 10^{-7}$	$1,0000 \pm 1,7 \times 10^{-7}$	$1,0000 \pm 1,7 \times 10^{-4}$
HH	ν_{0s}	200	$1,0000 \pm 5,9 \times 10^{-9}$	$1,0000 \pm 6,2 \times 10^{-7}$	$1,0000 \pm 7,4 \times 10^{-7}$	$1,0000 \pm 2,3 \times 10^{-6}$	$1,0000 \pm 2,1 \times 10^{-6}$	$1,0000 \pm 2,9 \times 10^{-4}$
		0,1	$-0,0686 \pm 0,0074$	$-0,0921 \pm 0,0053$	$-0,0715 \pm 0,0065$	$-0,1796 \pm 0,0316$	$-0,2596 \pm 0,0286$	$-0,3887 \pm 0,0182$
		200	$-0,0796 \pm 0,0040$	$-0,0892 \pm 0,0042$	$-0,0654 \pm 0,0052$	$-0,1272 \pm 0,0109$	$-0,1971 \pm 0,0183$	$-0,2907 \pm 0,0095$

Tabela 4.17. (continuação)

EdE	Parâmetro	Pressão (MPa)	PS	PC	PMMA	iPP	PLE	PA6
	P^*	0,1	$6,6 \times 10^{-5} \pm 4,6 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-5} \pm 3,1 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-5} \pm 3,0 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{-6} \pm 9,1 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-6} \pm 7,9 \times 10^{-8}$	$6,9 \times 10^{-5} \pm 4,6 \times 10^{-5}$
		200	$0,0611 \pm 0,0014$	$0,0597 \pm 0,0016$	$0,0479 \pm 0,0022$	$0,0127 \pm 2,2 \times 10^{-4}$	$0,0100 \pm 1,8 \times 10^{-4}$	$0,0609 \pm 0,0019$
MCM	v^*	0,1	$1,0000 \pm 2,4 \times 10^{-10}$	$1,0000 \pm 1,6 \times 10^{-9}$	$1,0000 \pm 3,8 \times 10^{-8}$	$1,0000 \pm 8,0 \times 10^{-13}$	$1,0000 \pm 5,7 \times 10^{-13}$	$1,0000 \pm 1,1 \times 10^{-9}$
		200	$1,0000 \pm 1,7 \times 10^{-10}$	$1,0000 \pm 7,5 \times 10^{-10}$	$1,0000 \pm 1,5 \times 10^{-7}$	$1,0000 \pm 6,0 \times 10^{-13}$	$1,0000 \pm 6,0 \times 10^{-13}$	$1,0000 \pm 9,4 \times 10^{-11}$
	T^*	0,1	$-0,2021 \pm 0,0154$	$-0,2453 \pm 0,0127$	$-0,2397 \pm 0,0181$	$0,0619 \pm 0,0012$	$0,0609 \pm 0,0013$	$-0,3484 \pm 0,0208$
		200	$-0,1473 \pm 0,0043$	$-0,1782 \pm 0,0056$	$-0,1869 \pm 0,0096$	$0,0584 \pm 0,0012$	$0,0599 \pm 0,0012$	$-0,2167 \pm 0,0071$
	P^*	0,1	$6,2 \times 10^{-5} \pm 4,7 \times 10^{-6}$	$5,6 \times 10^{-5} \pm 3,4 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-5} \pm 3,3 \times 10^{-6}$	$0,0872 \pm 0,0051$	$1,1 \times 10^{-4} \pm 1,8 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-5} \pm 4,9 \times 10^{-6}$
		200	$0,0644 \pm 0,0016$	$0,0624 \pm 0,0019$	$0,0497 \pm 0,0024$	$0,0854 \pm 0,0041$	$0,0826 \pm 0,0043$	$0,0630 \pm 0,0020$
SHT	v^*	0,1	$1,0000 \pm 1,0 \times 10^{-11}$	$1,0000 \pm 1,6 \times 10^{-7}$	$1,0000 \pm 9,2 \times 10^{-8}$	$1,0000 \pm 3,1 \times 10^{-11}$	$1,0000 \pm 2,3 \times 10^{-9}$	$1,0000 \pm 1,4 \times 10^{-10}$
		200	$1,0000 \pm 4,5 \times 10^{-12}$	$1,0000 \pm 5,5 \times 10^{-11}$	$1,0000 \pm 3,9 \times 10^{-7}$	$1,0000 \pm 3,1 \times 10^{-11}$	$1,0000 \pm 2,0 \times 10^{-11}$	$1,0000 \pm 9,3 \times 10^{-12}$
	T^*	0,1	$-0,2085 \pm 0,0119$	$-0,2651 \pm 0,0099$	$-0,2522 \pm 0,0134$	$-0,1667 \pm 0,0100$	$-0,3472 \pm 0,0354$	$-0,3611 \pm 0,0172$
		200	$-0,1371 \pm 0,0012$	$-0,1745 \pm 0,0027$	$-0,1830 \pm 0,0045$	$-0,1629 \pm 0,0073$	$-0,1758 \pm 0,0085$	$-0,2148 \pm 0,0048$

Verifica-se, na Tabela 4.17, que os parâmetros b_{1m} e b_{1s} , relacionados ao volume, apresentaram as maiores sensibilidades da equação Tait. Além disso, alguns coeficientes da matriz de sensibilidade dos parâmetros exibiram maiores desvios padrão, o que neste caso é um indicativo de que há uma maior variação da sensibilidade ao longo da faixa de temperatura analisada. Para uma melhor análise desses casos, a Figura 4.5 ilustra as sensibilidades normalizadas para o policarbonato e polietileno linear.

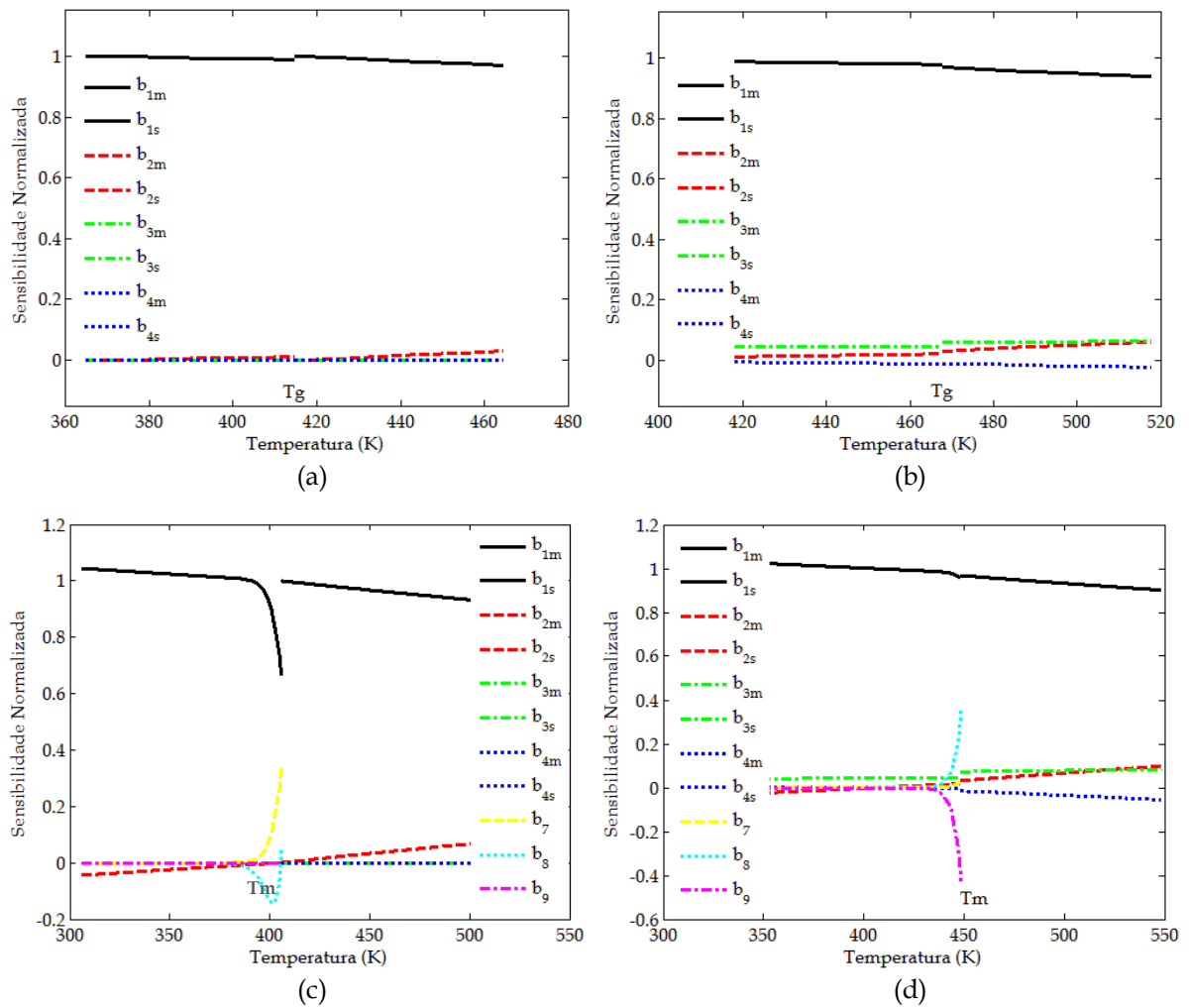


Figura 4.5. Sensibilidade normalizada do volume específico em relação aos parâmetros da equação de estado Tait nas pressões: (a) 0,1 e (b) 200 MPa para o policarbonato, e (c) 0,1 e (d) 200 MPa para o polietileno linear.

Na Figura 4.5, observa-se que há uma compensação nas sensibilidades dos parâmetros b_1 e b_2 , no caso de polímeros fundidos e do estado sólido para polímeros amorfos. Quando a sensibilidade de b_1 diminui, a de b_2 aumenta; corroborando com

os valores de desvio padrão da sensibilidade. Além disso, percebe-se que houve alteração na sensibilidade aos parâmetros da EdE Tait próximo da temperatura de transição do polietileno linear no estado sólido. Para avaliar melhor esse comportamento, foi analisada a sensibilidade dos parâmetros em determinada faixa de pressão em diferentes temperaturas para o polipropileno isotático e polietileno linear. Os resultados são apresentados na Figura 4.6.

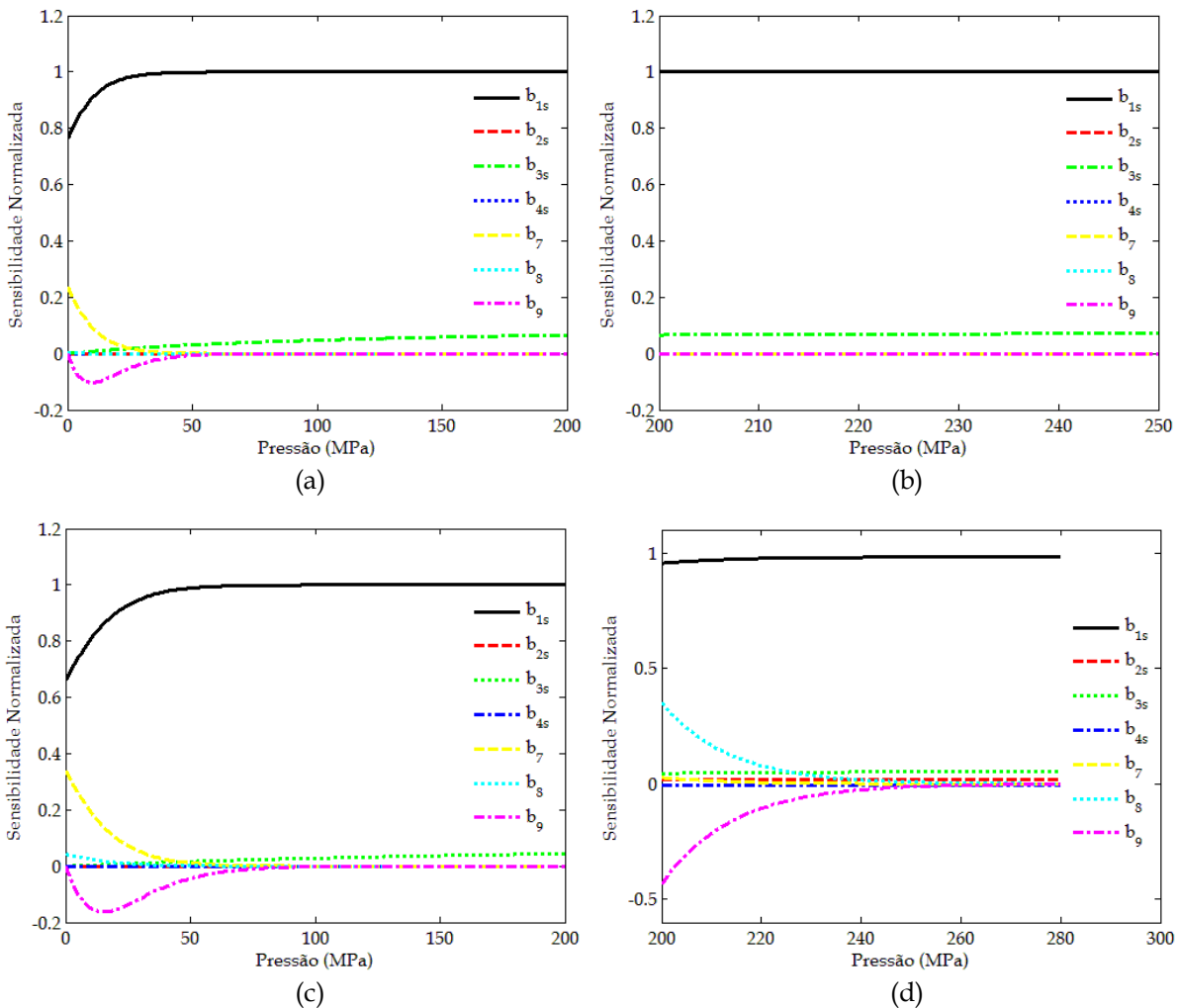


Figura 4.6. Sensibilidade normalizada do volume específico em relação aos parâmetros da equação de estado Tait nas temperaturas: (a) 452,9 e (b) 453,8 K para o polipropileno, e (c) 405,9 e (d) 448,5 K para o polietileno linear.

Analisando a Figura 4.6, nota-se que as sensibilidades dos parâmetros b_{1s} e do termo $v_t(b_7, b_8 \text{ e } b_9)$ da equação de estado Tait nas pressões em que acontecem a transição de estado na temperatura testada são alteradas, justificando os valores mais altos no desvio padrão da sensibilidade normalizada. Verifica-se que

ocorre uma compensação na sensibilidade aos parâmetros b_{1s} e b_7 , ambos relacionados ao volume específico. Todos os parâmetros do termo v_t revelam uma sensibilidade próxima às regiões de transição, comprovando que estão intrinsecamente ligados na modelagem desta região.

A Figura 4.7 mostra o comportamento da sensibilidade do volume em função dos parâmetros da equação de estado HH. Observa-se que o parâmetro T_0 diminui com a temperatura e B_0 aumenta com a pressão. O parâmetro v_0 apresenta a maior sensibilidade, mantendo a mesma forma em toda região analisada, como sugerido pelo baixo desvio padrão da sensibilidade normalizada.

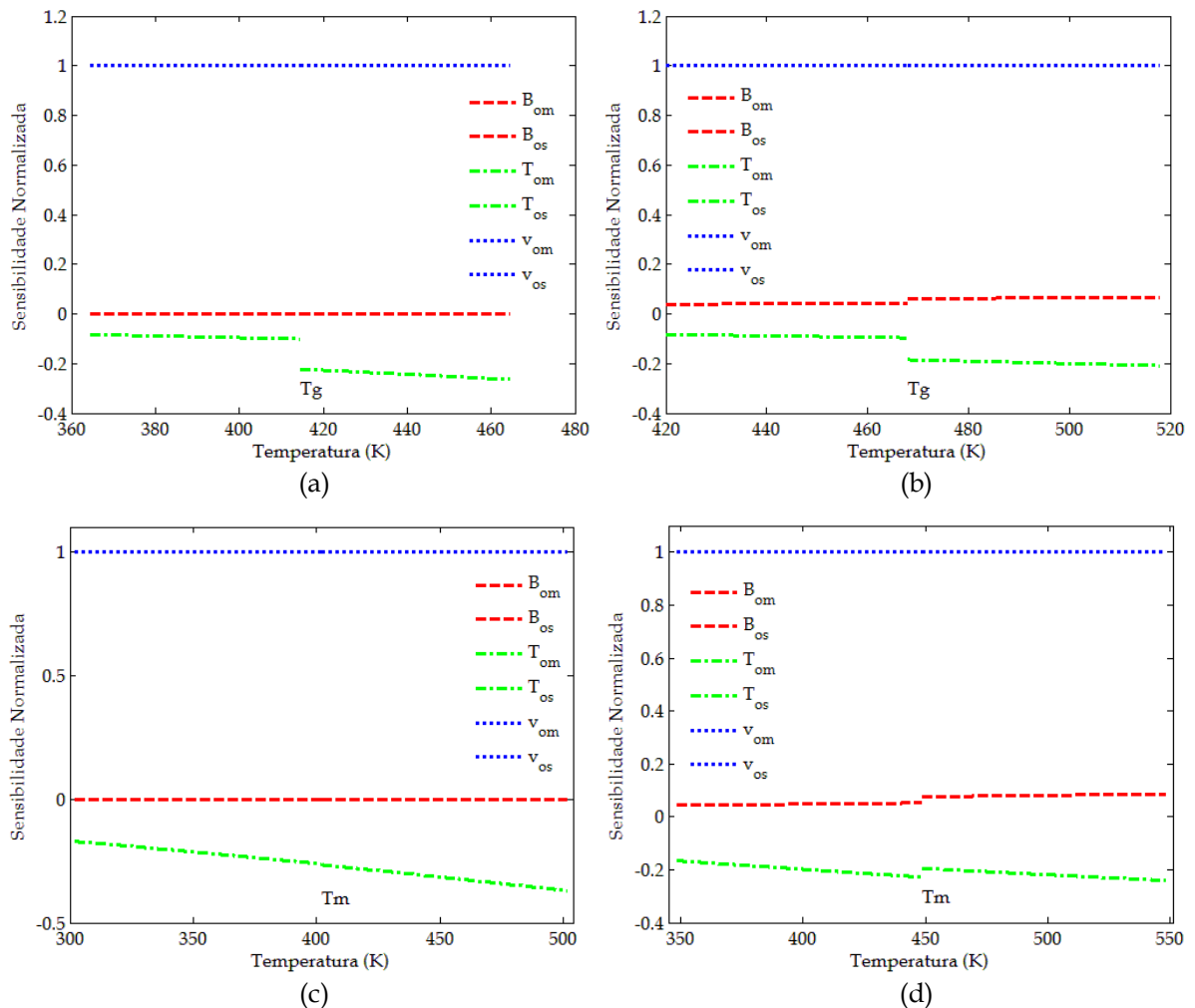


Figura 4.7. Sensibilidade normalizada do volume específico em relação aos parâmetros da equação de estado HH nas pressões: (a) 0,1 e (b) 200 MPa para o policarbonato, e (c) 0,1 e (d) 200 MPa para o polietileno linear.

A Figura 4.8 apresenta a variação da sensibilidade dos parâmetros da equação de estado MCM, onde nota-se que a sensibilidade do parâmetro P^* aumenta com a pressão. A sensibilidade do volume específico em relação ao parâmetro T^* não exibe o mesmo comportamento. Como se pode verificar na Tabela 4.17 e na Figura 4.8, no caso do polipropileno e do polietileno linear, a sensibilidade possui valor positivo. Novamente o parâmetro relacionado ao volume, v^* , apresenta a maior sensibilidade, mantendo o mesmo comportamento em toda região estudada.

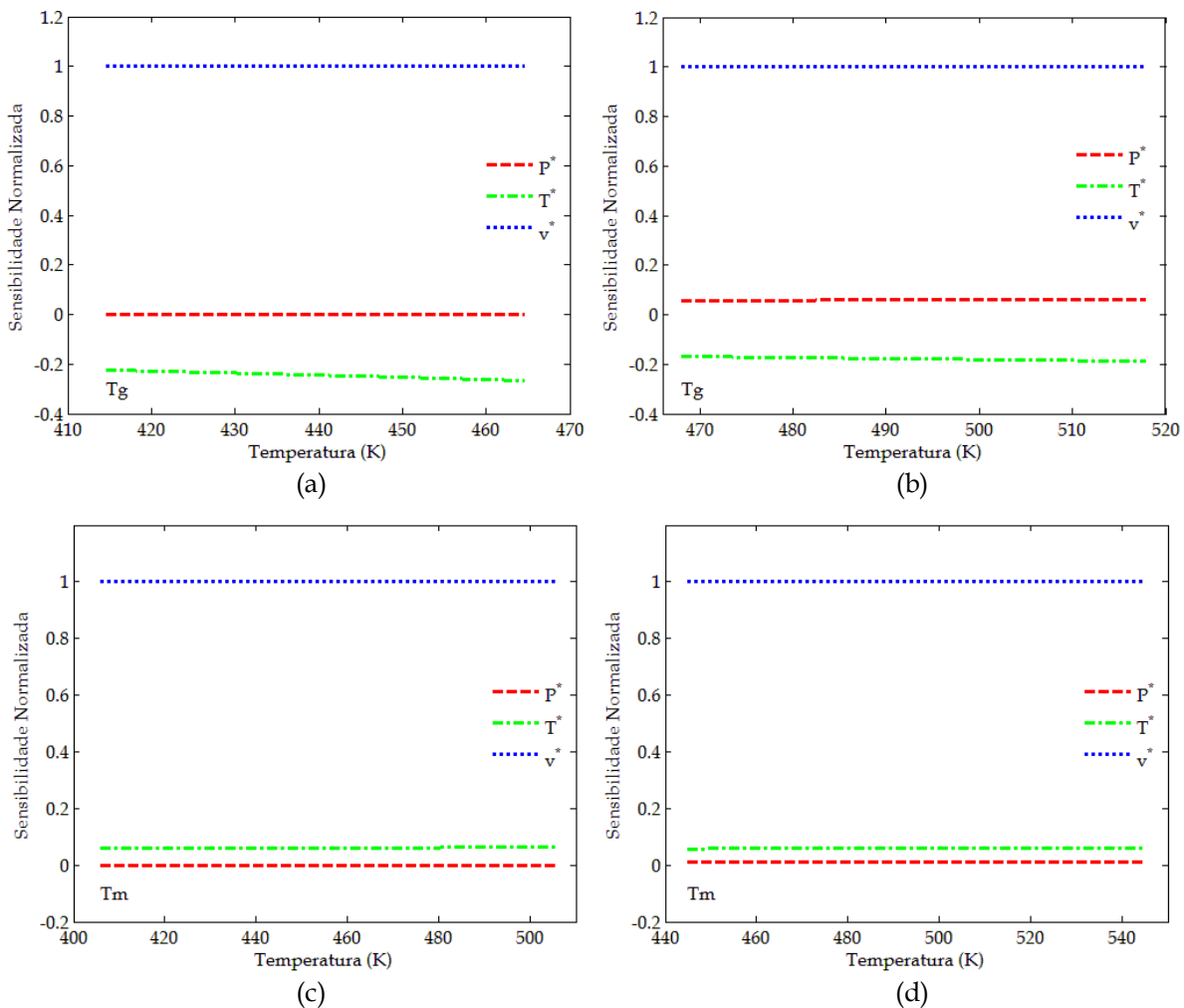


Figura 4.8. Sensibilidade normalizada do volume específico em relação aos parâmetros da equação de estado MCM nas pressões: (a) 0,1 e (b) 200 MPa para o policarbonato, e (c) 0,1 e (d) 200 MPa para o polietileno linear.

Na Figura 4.9, observa-se que a sensibilidade do parâmetro P^* da EdE SHT aumenta com a pressão, a de T^* diminui com a temperatura, e a de v^* mantém o mesmo comportamento, tendo a maior sensibilidade. As equações de estado

baseadas em modelos teóricos, EdE MCM e SHT, apresentaram comportamento similar ao exibido pela equação HH para o estado fundido, com exceção do parâmetro T^* da EdE MCM para o caso do polipropileno e polietileno linear.

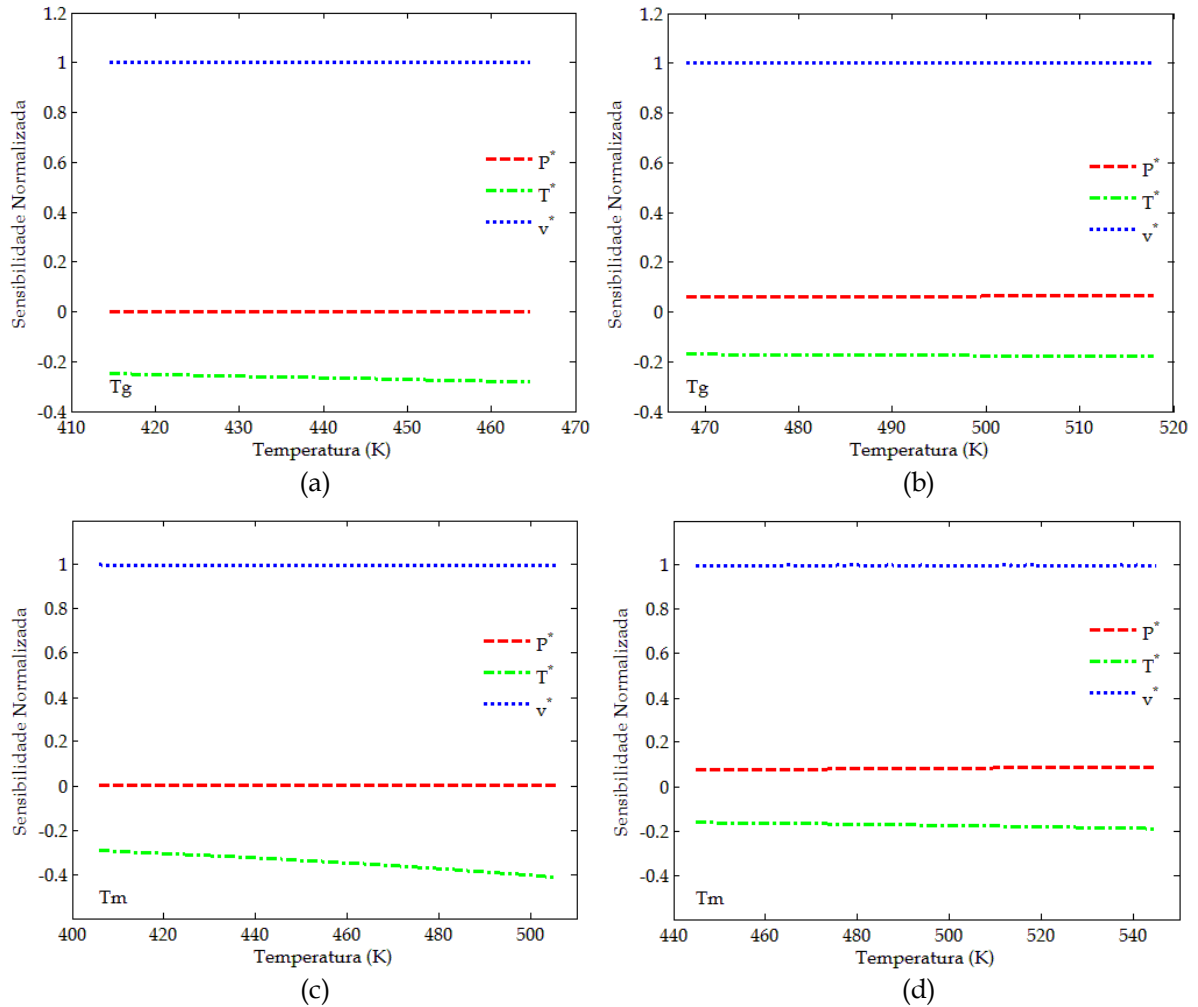


Figura 4.9. Sensibilidade normalizada do volume específico em relação aos parâmetros da equação de estado SHT nas pressões: (a) 0,1 e (b) 200 MPa para o policarbonato, e (c) 0,1 e (d) 200 MPa para o polietileno linear.

De acordo com as análises de sensibilidade, nota-se que, em todas as equações de estado, os parâmetros que apresentaram as maiores sensibilidades foram os relacionados ao volume (b_1 , v_0 e v^*), causando grande influência na habilidade das equações em calcular o volume específico.

Além disso, percebe-se que, para polímeros semicristalinos fundidos e amorfos, as curvas de sensibilidade normalizada dos parâmetros foram quase constantes em todos os intervalos de pressão e de temperatura analisados.

Entretanto, no caso dos polímeros semicristalinos no estado sólido, as curvas vT (volume específico \times temperatura) possuem formato não-linear na região de transição cristalina. Através da análise de sensibilidade, verificou-se que os parâmetros da equação Tait apresentaram variações nessa região, sendo esta de fundamental importância para a estimativa dos parâmetros da EdE Tait. Já a sensibilidade dos parâmetros da EdE HH não exibiu variação nessa região, corroborando com o fato de não descrever adequadamente a transição cristalina.

4.5 Análise da Qualidade da Predição dos Coeficientes de Expansão Térmica Isobárica e de Compressão Isotérmica

Os coeficientes de expansão térmica isobárica e de compressão isotérmica foram analisados qualitativamente através de gráficos. As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam as curvas de coeficiente de expansão térmica isobárica calculado do PC, PoMS, iPP e PLA pelas equações de estado.

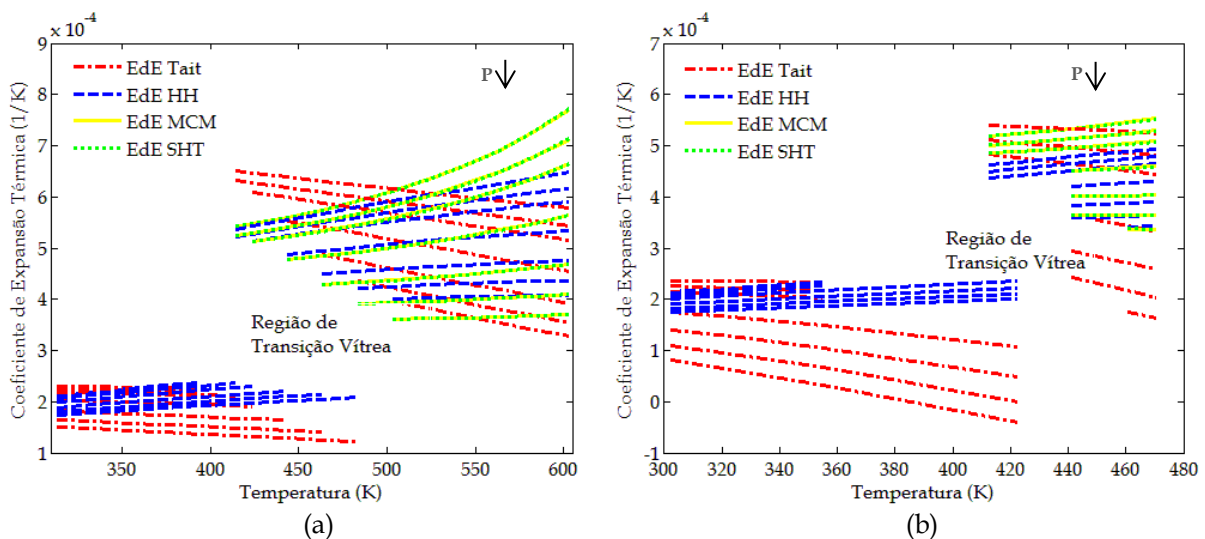


Figura 4.10. Coeficiente de expansão térmica isobárica para polímeros amorfos predita pelas EdE: (a) PC e (b) PoMS.

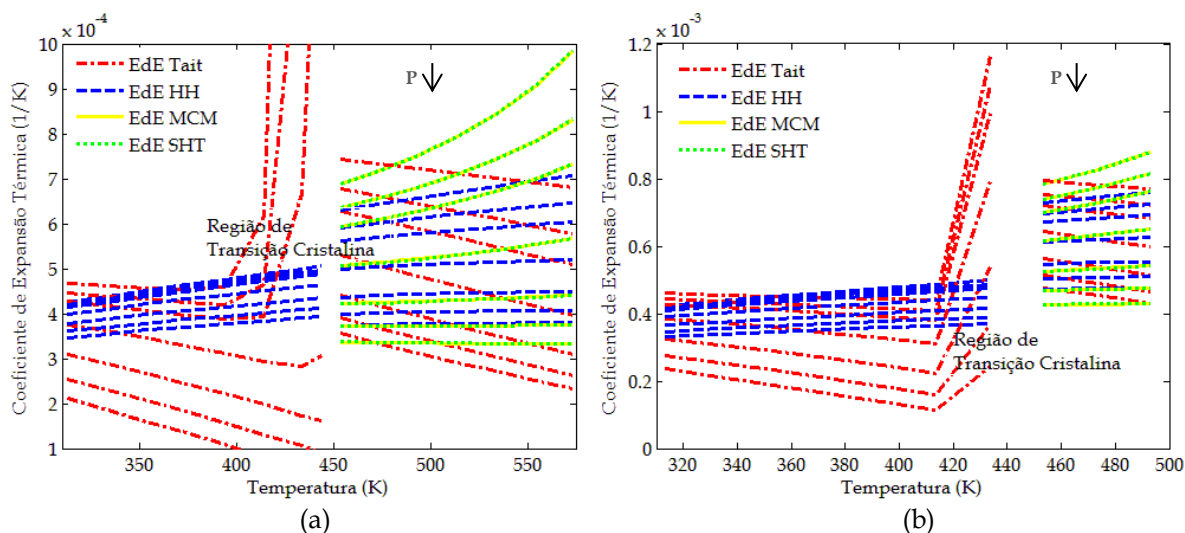


Figura 4.11. Coeficiente de expansão térmica isobárica para polímeros semicristalinos predita pelas EdE: (a) iPP e (b) PLA.

Observa-se nas Figuras 4.10 e 4.11, que as equações de estado predizem valores próximos de expansividade térmica. Entretanto, pode-se notar que a EdE Tait, diferentemente das demais equações, prediz a redução do coeficiente de expansão térmica nas isobáricas com aumento da temperatura. Esse fato não está de acordo com a teoria. Conforme van Krevelen e te Nijenhuis (2009), a expansividade de um polímero não é independente da temperatura, geralmente apresenta um gradual incremento com a temperatura (perceptível se o *range* da temperatura é largo). Esse comportamento pode ser verificado através da Figura 2.5, na qual o coeficiente de expansão térmica determinado experimentalmente aumenta com a temperatura.

Além disso, a equação de estado Tait, no caso dos polímeros semicristalinos, exibiu aumento abrupto do coeficiente de expansão térmica na região de transição cristalina. Isso ocorre já que a EdE Tait descreve satisfatoriamente a mudança repentina do volume específico, devido a destruição/crescimento dos cristalitos, o que não acontece com a equação HH. Percebe-se também que as equações de estado teóricas MCM e SHT apresentaram o mesmo formato de curva.

A expansão térmica do polímero no estado líquido ou elastomérico (amorfo no estado líquido) é sempre maior do que polímeros amorfos e semicristalinos no estado

sólido (van der Vegt, 2002; van Krevelen; te Nijenhuis, 2009). Dessa forma, como mostram as Figuras 4.10 e 4.11, as equações de estado respeitaram essa relação.

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam a compressibilidade isotérmica predita do PC, PoMS, iPP e PLA pelas equações de estado.

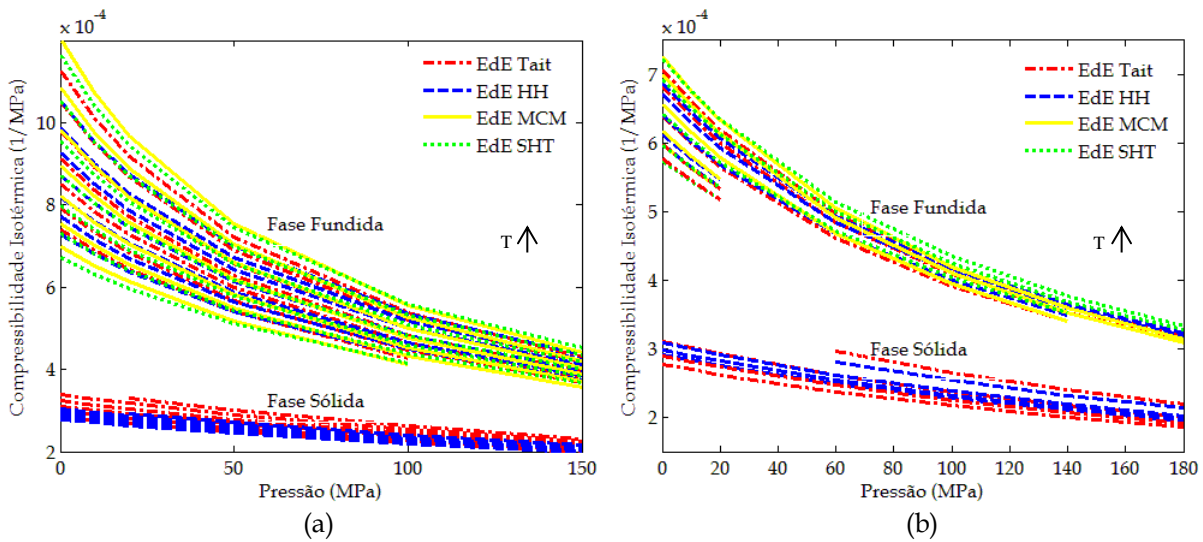


Figura 4.12. Compressibilidade isotérmica para polímeros amorfos predita pelas EdE: (a) PC e (b) PoMS.

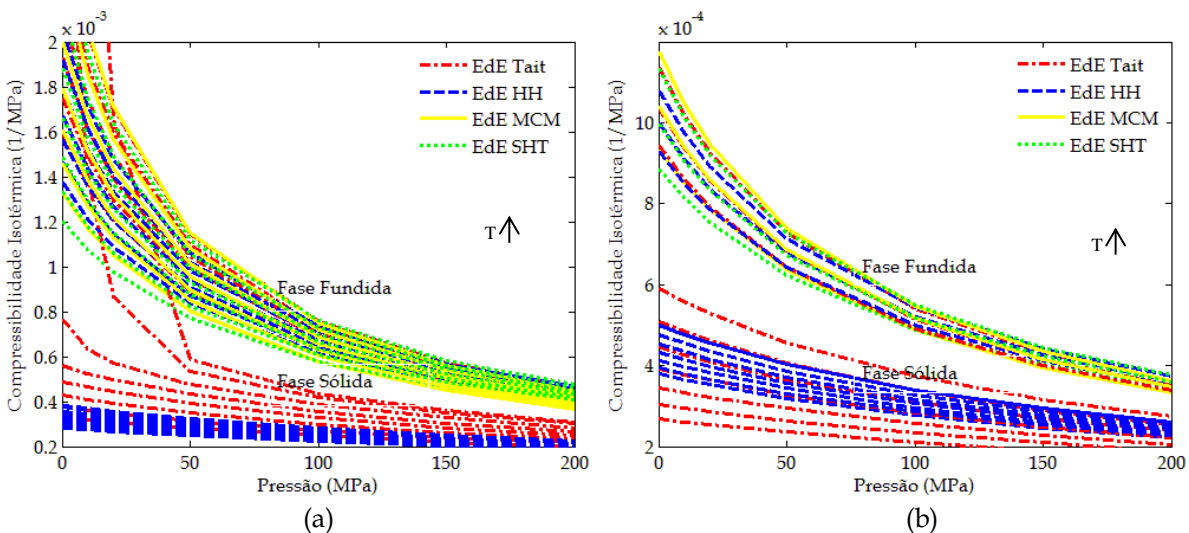


Figura 4.13. Compressibilidade isotérmica para polímeros semicristalinos predita pelas EdE: (a) iPP e (b) PLA.

Pelas Figuras 4.12 e 4.13, verifica-se que as equações de estado predizem valores próximos de compressibilidade isotérmica. As curvas apresentadas pelas EdE estão de acordo com a teoria, pois o coeficiente de compressão isotérmico aumenta

gradualmente com a temperatura, e diminui com a pressão (van der Vegt, 2002; van Krevelen; te Nijenhuis, 2009). Esse comportamento pode ser verificado através da Figura 2.6, na qual a compressibilidade isotérmica determinada experimentalmente aumenta com a temperatura.

Novamente, como no caso da predição da expansividade térmica isobárica, a equação de estado Tait exibiu uma redução abrupta da compressibilidade isotérmica na região de transição cristalina para os polímeros semicristalinos.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Este capítulo se destina à apresentação das conclusões a respeito da comparação das equações de estado Tait, HH, MCM e SHT, bem como à exposição das sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

As equações de estado Tait, HH, MCM e SHT foram comparadas na descrição do comportamento PvT de polímeros puros. Em geral, as EdE demonstraram resultados satisfatórios, com superioridade da EdE Tait.

No caso da análise do comportamento PvT de polímeros fundidos, todas as equações de estado estudadas apresentaram resultados precisos nas análises comparativas empregadas, com uma leve vantagem da equação Tait. As equações apresentaram resultados adequados na estimação dos parâmetros, na análise de sensibilidade, na predição do volume específico e dos coeficientes de expansão térmica e de compressão, com exceção da EdE Tait que apresentou uma predição do coeficiente de expansão térmica que não está de acordo com o esperado teoricamente. Como não houve diferenças significativas, conclui-se que todas as EdE estudadas são apropriadas na modelagem do estado fundido.

Nas análises do comportamento PvT de polímeros no estado sólido, as equações Tait e HH exibiram diferenças na análise de sensibilidade e na predição do volume específico, justificadas principalmente pelo fato da EdE HH não descrever corretamente a transição cristalina. A estimação de parâmetros de ambas as equações foi adequada, apresentando baixos valores dos desvios padrão. Dessa forma, a equação de estado Tait é mais adequada para a predição do comportamento PvT do estado sólido de polímeros, tendo a limitação de não descrever o comportamento teoricamente esperado para o coeficiente de expansão térmica isobárica.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para a continuidade do trabalho desenvolvido até o momento, sugere-se:

- (i) implementar as equações de estado em programas de modelagem de processamento de polímeros;
- (ii) aplicar as equações de estado no auxílio da predição de propriedades de interesse no processamento de polímeros;
- (iii) estender as equações de estado teóricas MCM e SHT na modelagem do comportamento PvT de polímeros no estado sólido;
- (iv) expandir/correlacionar as equações de estado na modelagem de polímeros no estado sólido em diferentes taxas de aquecimento/resfriamento;
- (v) analisar as equações de estado em misturas poliméricas.

Referências Bibliográficas

AKBARZADEH, K.; MOSHFEGHIAN, M. Application of the polymer chain-of-rotator (PCOR) equation of state and its extension to polymer blends. *Fluid Phase Equilibria*, v.187-188, 347-361, 2001.

ARCE, P. F.; AZNAR, M. Phase behavior of polypropylene + n-pentane and polypropylene + n-pentane + carbon dioxide: modeling with cubic and non-cubic equations of state. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 34, n. 2, p. 177-182, 2005.

ARCE, P. F.; AZNAR, M. Modeling of thermodynamic behavior of PVT properties and cloud point temperatures of polymer blends and polymer blend + carbon dioxide systems using non-cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 286, n. 1, p. 17-27, 2009.

ARORA, R. K.; JAIN, R. K.; NANDA, V. S. Cell theory and equation-of-state of chain molecular systems: application to polymer solids. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, v. 39, n. 5, p. 515-530, 2001.

BOUDOURIS, D.; CONSTANTINOU, L.; PANAYIOTOU, C. A Group contribution estimation of the thermodynamic properties of polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, n. 9, p. 3968-3973, 1997.

BOUDOURIS, D.; CONSTANTINOU, L.; PANAYIOTOU, C. Prediction of volumetric behavior and glass transition temperature of polymers: a group contribution approach. *Fluid Phase Equilibria*, v. 167, n. 1, p. 1-19, 2000.

BRINSON, H. F.; BRINSON, L. C. *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity - An Introduction*. Springer Science, Nova York, 2008.

BROZA, G.; CASTAÑO, V. M.; MARTINEZ-BARRERA, G.; MENARD, K. P.; SIMÕES, K. P. P-V-T properties of a polymer liquid crystal subjected to pre-drawing at several temperatures. *Physica B*, v. 357, n. 3-4, p. 500-506, 2005.

CHANDA, M.; ROY, S. K. *Plastic Technology Handbook*. CRC Press, Nova York, 2007.

CHANG, R. Y.; CHEN, C. H.; SU, K. S. Modifying the Tait equation with cooling-rate effects to predict the pressure-volume-temperature behaviors of amorphous polymers: modeling and experiments. *Polymer Engineering and Science*, v. 33, n. 73, p.1789-1795, 1996.

CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, L. M. New reference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, n. 8, p. 1709-1721, 1990.

CHEN, F.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Group-contribution Flory equation of state for vapor-liquid equilibria in mixtures with polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, n. 5, p. 875-882, 1990.

CHEN, Z.; CAO, K.; YAO, Z.; HUANG, Z. Modeling solubilities of subcritical and supercritical fluids in polymers with cubic and non-cubic equations of state. *J. of Supercritical Fluids*, v. 49, n. 2, p. 143-153, 2009.

CHIEW, Y. C.; TING, S. K. H.; LEONG, K. K. A perturbed Lennard-Jones chain equation of state for polymer liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, n. 1, p. 19-29, 2000.

CHO, J.; SANCHEZ, I. C. A universal equation of state for polymer liquids. *Polymer*, v. 36, n. 15, p. 2929-2939, 1995.

CHO, J.; SANCHEZ, I. C. PVT relationships and equations of state of polymers. In: *Polymer Handbook*, Wiley, New York, p. 591-601, 1999.

CONDO, P. D.; RADOSZ, M. Equations of state for monomers and polymers. *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, n. 1, p. 1-10, 1996.

DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. DE. Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologia Supercrítica. In: *Fronteiras da Engenharia Química I*, E-Papers, Rio de Janeiro, p. 253-282, 2005.

DEE, G. T.; WALSH, D. J. Equations of state for polymer liquids. *Macromolecules*, v. 21, n. 3, p. 811-815, 1988a.

DEE, G. T.; WALSH, D. J. A modified cell model equation of state for polymer liquids. *Macromolecules*, v. 21, n. 3, p. 815-817, 1988b.

FINKLER, T. F. *Desenvolvimento de uma Ferramenta para Obtenção de Modelos Empíricos*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Brasil, 2003.

FLORY, P. J.; ORWOLL, R. A.; VRIJ, A. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. I - An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, n. 5, p. 3507-3514, 1964.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains. *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, n. 2, p. 183-199, 2000.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, n. 4, p. 1244-1260, 2001.

HAMBY, D. M. A review of techniques for parameter sensitivity analysis of environmental models. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 32, p. 135-154, 1994.

HARTMANN, B.; HAQUE, M. A. Equation of state for polymer solids. *J. Appl. Phys.*, v. 58, n. 8, p. 2831-2836, 1985.

HIGH, M. S.; DANNER, R. P. A group contribution equation of state for polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 53, p. 323-330, 1989.

HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, n. 11, p. 2284-2294, 1990.

JEON, K. S.; CHAR, K.; WALSH, D. J.; KIM, E. Thermodynamics of mixing estimated by equation-of-state parameters in miscible blends of polystyrene and tetramethylbisphenol-A polycarbonate. *Polymer*, v. 41, n. 8, p. 2839-2845, 2000.

JOHNSON, M. L.; FAONT, L. M. Parameter Estimation by Least-Squares Methods. In: *Numerical Computer Methods*, Elsevier, Amsterdã, p. 1-37, 1992.

KAMASA, P.; MYŚLIŃSKI, P.; PYDA, M. Thermal expansivity of polystyrene determined by multi-frequency dilatometry. *Thermochimica Acta*, v. 433, p. 93-97, 2005.

KRISHNAMOORTI, R.; GRAESSLEY, W. W.; DEE, G. T.; WALSH, D. J.; FETTERS, L. J.; LOHSE, D. J. Pure Component Properties and Mixing Behavior in Polyolefin Blends, *Macromolecules*, v. 29, p. 367-376, 1996.

KEHIAIAN, H. V. Group contribution methods for liquid mixtures: A critical review. *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, p. 243-252, 1983.

KORETSKY, M. L. *Termodinâmica para Engenharia Química*. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2007.

KWON, Y. I.; KANG, T. J.; CHUNG, K.; YOUN, J. R. Prediction and measurement of residual stresses in injection molded parts. *Fibers and Polymers*, v. 2, n. 4, p. 203-211, 2001.

LAMBERT, S. M.; SONG, A. Y.; PRAUSNITZ, J. M. Equations of State for Polymer Systems. In: *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, Elsevier, Amsterdã, p. 523-587, 2000.

LEE, B. Prediction of PVT behavior of polymer melts by the group-contribution lattice-fluid equation of state. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 15, n. 1, p. 37-44, 1998.

LI, G.; LI, H.; TURNG, L. S.; GONG, S.; ZHANG, C. Measurement of gas solubility and diffusivity in polylactide. *Fluid Phase Equilibria*, v. 246, n. 1-2, p. 158-166, 2006.

LOULI, V.; TASSIOS, D. Vapor-liquid equilibrium in polymer-solvent systems with a cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, n. 1, p. 165-182, 2000.

MIDHA, Y. R.; NANDA, V. S. Equation of state for a polymer crystal. *Macromolecules*, v. 10, n. 5, p. 1031-1035, 1977.

NANDA, V. S.; SIMHA, R. Theoretical interpretation of Tait equation parameters. *J. Chem. Phys.*, v. 41, n. 6, p. 1884-1885, 1964.

OLABISI, O.; SIMHA, R. Pressure-volume-temperature studies of amorphous and crystallizable polymers. I. Experimental. *Macromolecules*, v. 8, n. 2, p. 206-210, 1975.

OUGIZAWA, T.; DEE, G. T.; WALSH, D. J. PVT properties and equations of state of polystyrene: molecular weight dependence of the characteristic parameters in equation-of-state theories. *Polymer*, v. 30, n. 9, p. 1675-1679, 1989.

OUGIZAWA, T.; DEE, G. T.; WALSH, D. J. Pressure-volume-temperature properties and equations of state in polymer blends: characteristic parameters in polystyrene/poly(vinyl methyl ether) mixtures. *Macromolecules*, v. 24, n. 13, p. 3834-3837; 1991.

PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia*. Editora Hermus, São Paulo, 1997.

PANTANI, R.; COCCORULLO, I.; SPERANZA, V.; TITOMANLIO, G. Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers. *Prog. Polym. Sci.*, v. 30, n. 12, p. 1185-1222, 2005.

PATCHARAPHUN, S. *Characterization and Simulation of Material Distribution and Fiber Orientation in Sandwich Injection Molded Parts*. Tese de Doutorado, Technische Universität Chemnitz, Alemanha, 2006.

PEREIRA, Y. G. *Modelagem e Simulação do Equilíbrio de Fases em Plantas de Polietileno Utilizando a Equação de Estado PC-SAFT*. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Brasil, 2007.

PETERS, F. T.; LAUBE, F. S.; SADOWSKI, G. Development of a group contribution method for polymers within the PC-SAFT model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 324, p. 70-79, 2012.

PRIGOGINE, I.; TRAPPENIERS N.; MATHOT, V. Statistical thermodynamics of r-mers and r-mer solutions. *Discuss. Faraday Soc.*, v. 15, p. 93-107, 1953.

PULTS, J. D.; GREENKORN, R. A.; CHAO, K. Chain-of-rotators group contribution equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 2, p. 2553-2564, 1989.

QUACH, A.; SIMHA, R. Pressure-volume-temperature properties and transitions of amorphous polymers; polystyrene and poly(orthomethylstyrene). *J. Appl. Phys.*, v. 42, p. 4592-4606, 1971.

RODGERS, P. A. Pressure-volume-temperature relationships for polymeric liquids: a review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 48, n. 6, p. 1061-1080, 1993.

ROGELJ, S.; KRAJNC, K. Pressure and temperature behavior of thermoplastic polymer melts during high-pressure expansion injection molding. *Polymer Engineering and Science*, p. 1815-1823, 2008.

- SANCHEZ, I. C.; LACOMBE, R. H. An elementary molecular theory of classical fluids. *Pure Fluids. The Journal of Physical Chemistry*, v. 80, n. 21, p. 2352-2362, 1976.
- SANCHEZ, I. C.; LACOMBE, R. H. Statistical thermodynamics of polymer solutions. *Macromolecules*, v. 11, n. 6, p. 1145-1156, 1978.
- SANCHEZ, I. C.; RODGERS, P. A. Solubility of gases in polymers. *Pure Appl. Chem.*, v. 62, n. 11, p. 2107-2114, 1990.
- SATO, Y.; INOHARA, K.; TAKISHIMA, S.; MASUOKA, H. IMAIZUMI, M.; YAMAMOTO, H.; TAKASUGI, M. Pressure-volume-temperature behavior of polylactide, poly(butylene succinate), and poly(butylene succinate-co-adipate). *Polymer Engineering and Science*, v. 40, p. 2601-2609, 2000.
- SATO, Y.; HASHIGUCHI, H.; INOHARA, K.; TAKISHIMA, S.; MASUOKA, H. PVT properties of polyethylene copolymer melts. *Fluid Phase Equilibria*, v. 257, n. 2, p. 124-130, 2007.
- SATO, Y.; HASHIGUCHI, H.; TAKISHIMA, S.; MASUOKA, H. Prediction of PVT properties of polymer melts with a new group-contribution equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 144, n. 1-2, p. 427-440, 1998.
- SATO, Y.; YOSHITERU, Y.; TAKISHIMA, S.; MASUOKA, H. Precise measurement of the PVT of polypropylene and polycarbonate up to 330°C and 200 MPa. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 66, p. 141-150, 1997.
- SECCHI, A. R. *Estimação de Parâmetros*. Curso de Especialização em Processos Químicos. Programa de Engenharia Química, UFRJ/OPP Petroquímica S.A., Brasil, 1997.
- SIMHA, R. Configurational thermodynamics of the liquid and glassy polymeric states. *Macromolecules*, v. 10, n. 5, p. 1025-1030, 1977.
- SIMHA, R.; SOMCYNKY, T. On the statistical thermodynamics of spherical and chain molecule fluids. *Macromolecules*, v. 10, n. 4, p. 342-350, 1969.
- SIMHA, R.; UTRACKI, L. A. PVT Properties of linear and dendritic polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 48, n. 3, p. 322-332, 2010.

SMIRNOVA, N. A.; VICTORO, A. I. Thermodynamic properties of pure fluids and solutions from the hole group-contribution model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 34, n. 2-3, p. 235-263, 1987.

SONG, Y.; LAMBERT, S. M.; PRAUSNITZ, J. M. A perturbed hard-sphere-chain equation of state for normal fluids and polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 33, n. 4, p. 1047-1057, 1994.

STAUDT, P. B.; SOARES, R. DE P.; SECCHI, A. R.; CARDOZO, N. S. M. A new cubic equation of state for prediction of VLE of polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 295, n. 1, p. 38-45, 2010.

SY-SIONG-KIAO, R. *Models for the Prediction of the Pressure-Volume-Temperature Relationship and the Diffusion Coefficient in Polymer Melts*. Tese de Doutorado, Purdue University, Estados Unidos, 1995.

SY-SIONG-KIAO, R.; CARUTHERS, J. M.; CHAO, K. C. Polymer chain-of-rotators equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, n. 4, p. 1446-1455, 1996.

TUMAKAKA, F.; GROSS, J.; SADOWSKI, G. Modeling of polymer phase equilibria using Perturbed-Chain SAFT. *Fluid Phase Equilibria*, v. 194-197, p. 541-551, 2002.

UTRACKI, L. A. Pressure-volume-temperature of molten and glassy polymers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 45, p. 270-285, 2007.

UTRACKI, L. A. Equations of state for polyamide-6 and its nanocomposites. 1. Fundamentals and the matrix. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 47, n. 3, p. 299-313, 2009a.

UTRACKI, L. A. Equations of state for polyamide-6 and its nanocomposites. II. Effects of clay. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 47, n. 10, p. 966-980, 2009b.

UTRACKI, L. A. Compressibility and thermal expansion coefficients of nanocomposites with amorphous and crystalline polymer matrix. *European Polymer Journal*, v. 45, p. 1891-1903, 2009c.

UTRACKI, L. A. PVT of amorphous and crystalline polymers and their nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 3, p. 411-421, 2010.

VAN DER BEEK, M. H. E.; PETERS, G. W. M.; MEIJER, H. E. H. The influence of cooling rate on the specific volume of isotactic poly(propylene) at elevated pressures. *Macromol. Mater. Eng.*, v. 290, p. 443–455, 2005.

VAN DER VEGT, A.K.. *From polymers to plastics*. DUE Blue Print, Amsterdã, 2002.

VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. *Properties of polymers*. Elsevier Science, Amsterdã, 2009.

WALSH, D. J.; DEE, G. T. An evaluation of simple cell models using PVT data: what can it tell you about the structure of fluids? *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 2, n. 2-3, p. 57-62, 1989.

WANG, J.; XIE, P.; YANG, W.; DING, Y. Online pressure–volume–temperature measurements of polypropylene using a testing mold to simulate the injection-molding process. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, p. 200–208, 2010.

WANG, L. Calculation of vapor–liquid equilibria of polymer solutions and gas solubilities in molten polymers based on PSRK equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 260, n. 1, p. 105–112, 2007.

WANG, M.; TAKISHIMA, S.; SATO, Y.; MASUOKA H. Modification of Simha-Somcynsky equation of state for small and large molecules. *Fluid Phase Equilibria*, v. 242, n. 1, p. 10–18, 2006.

WANG, W.; LIU, X.; ZHONG, C.; TWU, C. H.; COON, J. E. Simplified hole theory equation of state for liquid polymers and solvents and their solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, n. 6, p. 2390-2398, 1997.

WANG, W.; LIU, X.; ZHONG, C.; TWU, C. H.; COON, J. E. Group contribution simplified hole theory equation of state for liquid polymers and solvents and their solutions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 144, n. 1-2, p. 23–36, 1998.

WINTERBONE, D. E. *Advanced Thermodynamics for Engineers*. Arnold, Londres, 1997.

XIONG, Y.; KIRAN, E.; Comparison of Sanchez–Lacombe and SAFT model in predicting solubility of polyethylene in high-pressure fluids. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 55, n. 13, p. 1805–1818, 1995.

YOO, K.; LEE, C. S. A new lattice-fluid equation of state and its group contribution applications for predicting phase equilibria of mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, n. 1-2, p. 48-54, 1996.

ZHAO, L.; CAPT, L.; KAMAL, M. R.; CHOI, P. On the Use of pressure-volume-temperature data of polyethylene liquids for the determination of their solubility and interaction parameters. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n. 5, p.853-860, 2004.

ZHONG, C.; WANG, W.; LU, H. Simplified hole theory equation of state for polymer liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 86, n. 1, p. 137-146, 1993.

ZOLLER, P. PVT relationships and equations of state of polymers. In: *Polymer Handbook*, Wiley, Nova York, p. 474-483, 1989.

ZOLLER, P.; FAKHREDDINE, Y. A. Pressure-volume-temperature studies of semi-crystalline polymers. *Thermochimica Acta*, v. 238, p. 397-415, 1994.

ZUIDEMA, H.; PETERS, G. W. M.; MEIJER, H. E. H. Influence of cooling rate on pVT-data of semi-crystalline polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, p. 1170-1186, 2001.

Anexo I

Formalismo das Equações de Estado

Neste anexo é apresentado o formalismo de algumas equações de estados empregadas para polímeros.

I.1 Equações de Estado Empíricas

I.1.1 Equação de Estado Tait

Os parâmetros da equação de estado Tait podem ser representados de forma diferente do que apresentado no Capítulo 2. O termo do volume específico na pressão zero, $v_o(T,0)$, pode ser descrito como uma função polinomial da temperatura:

$$v_o(T,0) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + \dots \quad (\text{I.1})$$

com um número conveniente de coeficientes (ZOLLER, 1989; RODGERS, 1993). Outra maneira comum é a forma exponencial:

$$v_o(T,0) = a \exp(\alpha T) \quad (\text{I.2})$$

onde α é o coeficiente de expansão térmica.

O parâmetro de Tait, $B(T)$, também pode ser representado por uma função polinomial:

$$B(T) = b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3 + \dots \quad (\text{I.3})$$

I.1.2 Equação de Estado Hartmann-Haque (HH)

A equação de estado Hartmann-Haque é derivada a partir da pressão total, $P(v, T)$. Essa é considerada como sendo a soma da pressão interna na isoterma zero, $P_0(v)$, e da pressão térmica resultante do movimento térmico a um determinado volume, $P_T(v, T)$:

$$P(v, T) = P_0(v) + P_T(v, T) \quad (\text{I.4})$$

sendo a pressão térmica representada por:

$$P_T \sim T^{3/2}v^{-\delta} \quad (\text{I.5})$$

A pressão térmica foi suplementada com um valor de volume a pressão zero, empregando a representação da equação de estado de Simha e Somcynsky à pressão zero:

$$\ln\left(\frac{v}{v_0}\right) = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \quad (\text{I.6})$$

onde v_0 e T_0 são os parâmetros reduzidos, definidos como o volume específico e temperatura, respectivamente, extrapolados para a pressão zero. Estabelecendo um terceiro parâmetro, B_0 , identificado como o módulo *bulk* isotérmico extrapolado para a temperatura e pressão zero, chega-se a:

$$P_T(v, T) = B_0 \left(\frac{v}{v_0}\right)^{-\delta} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \quad (\text{I.7})$$

Combinando as Equações I.5 e I.8, obtêm-se a seguinte relação para pressão interna:

$$P_0(v) = -B_0 \left(\frac{v}{v_0}\right)^{-\delta} \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) \quad (I.8)$$

Empregando a dependência empírica do volume com a pressão térmica juntamente com as relações da pressão térmica e interna, Hartmann e Haque obtiveram a Equação 2.8.

O valor de 5 para o expoente δ foi obtido combinando a relação do módulo *bulk* isotérmico, o modelo de feixe de tubos proposto por Barker e o potencial Lennard-Jones (HARTMANN; HAQUE, 1985).

I.2 Equações de Estado Teóricas

I.2.1 Modelo de Célula (*Cell Model*)

As equações de estado baseadas no modelo de célula são formuladas a partir da diferenciação da função de partição configuracional Q (Equação 2.17), onde Q pode ser escrito como:

$$Q = Q_{comb} \left(\frac{V_f}{\Lambda^3}\right)^N (q_{rot,vib})^N \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (I.9)$$

sendo V_f o volume livre à disposição do centro de massa de uma molécula de volume V que se move, Λ o comprimento de onda de Broglie, $q_{rot,vib}$ a função de partição rotacional e vibracional da molécula no campo médio de todas as outras cadeias no sistema, Q_{comb} o fator combinatorial (número de maneiras de arranjar N meros em uma rede com rN sítios de estrutura) e E_0 a energia potencial do sistema com todos os meros localizados na posição central de seu sítio na rede. Apesar da fatoração da função de partição assumir a independência de cada contribuição, apenas o fator combinatorial é assumido independente do volume, pois o interesse é a equação de estado, e não Q_{comb} .

A dependência entre a temperatura e a densidade em $q_{rot,vib}$ é difícil de ser determinada, especialmente para grandes moléculas poliatômicas. Uma grande

molécula assimétrica pode girar ou vibrar devido ao campo médio exercido sobre ela pelo fluido envolvente, bem como pelos modos internos afetados pelo fluido circundante. Por conseguinte, $q_{rot,vib}$ pode ser tomada em uma parte interna, que depende apenas da temperatura, e uma parte externa, que depende do volume:

$$q_{rot,vib} = q_{int}(T)q_{ext}(V) \quad (I.10)$$

Como a parte interna depende apenas da temperatura, ela não aparece na equação de estado. Para obter uma expressão para q_{ext} , devem ser dados os graus de liberdade das moléculas assimétricas.

Em uma molécula rígida, todos os comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção são fixos. Esta molécula rígida possui três graus de liberdade, os mesmos que os de uma molécula de forma esférica (um para cada coordenada de translação). Em segundo lugar, deve-se considerar uma molécula completamente flexível (ou seja, a molécula não possui qualquer restrição no comprimento da ligação, ângulo de ligação ou ângulo de torção); esta molécula tem um máximo de $3r$ graus de liberdade. O número de graus de liberdade para uma grande molécula assimétrica real encontra-se entre essas duas considerações (molécula rígida e flexível). Para aproximar o número de graus de liberdade externa, o parâmetro c é introduzido de tal forma que o número total efetivo de graus de liberdade externo por molécula é $3c$, tal que $1 < c < r$. Quando combinado com a aproximação de Prigogine, em que os graus de liberdade rotacionais e vibracionais podem ser considerados equivalentes aos graus de liberdade translacionais, escreve-se:

$$\frac{V_f}{\Lambda^3} q_{rot,vib} = \frac{V_f}{\Lambda^3} q_{int} q_{ext} = q_{int}(T) \left(\frac{V_f}{\Lambda^3} \right)^c \quad (I.11)$$

onde $3(c - 1)$ reflete o número de movimentos rotacionais e vibracionais externos, ou seja, aqueles movimentos que são afetados pela presença de moléculas vizinhas.

As Equações I.10 e I.11 resumem os aspectos fundamentais do modelo de célula. Para prosseguir, precisa-se especificar a dependência do volume livre (V_f) e energia potencial (E_0) no volume da célula (v_c). Variações posteriores do modelo de

célula de Prigogine diferem principalmente em sua escolha de expressões para essas quantidades.

A energia potencial pode ser escrita de forma genérica pela seguinte expressão:

$$E_0 = \frac{s\eta\phi(R)}{2} \quad (\text{I.12})$$

onde s é o número de contatos por segmento, η é a energia de interação segmento-segmento, ϕ é o potencial de interação e R é a separação entre meros. A dependência de E_0 em \tilde{v} é derivada para assumir vários potenciais (incluindo potenciais harmônico, Lennard-Jones e *square-well*) entre os segmentos da cadeia com os segmentos de células vizinhas mais próximas. O volume da célula, v_c , é relacionado por R através da seguinte relação

$$v_c = \gamma R^3 \quad (\text{I.13})$$

sendo γ uma constante geométrica que é determinada pela forma da célula (DEE; WALSH, 1988b). Com:

$$v^* = \sigma^3 \quad (\text{I.14})$$

onde σ é o raio por segmento, portanto, v^* é identificado como o volume líquido por segmento (PRIGOGINE et al., 1953).

I.2.1.1 Equação de Estado de Prigogine (*Cell Model* – CM)

A aproximação de Prigogine et al. (1953) para V_f é baseada em um arranjo de face centrada cúbica:

$$V_f = Nrv^*\gamma(\tilde{v}^{1/3} - 2^{-1/6})^3 \quad (\text{I.15})$$

Para a energia potencial o modelo de célula de Prigogine utiliza o potencial de Lennard-Jones. Dessa forma:

$$\phi(R) = 4 \left[-A \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 + B \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \right] \quad (\text{I.16})$$

As constantes A e B se referem ao potencial de Lennard-Jones, dado uma determinada geometria ($A = 1,2045$ e $B = 1,011$ para uma face centrada cúbica).

Com essas considerações, a equação de estado para o modelo de célula de Prigogine (CM) é representada conforme a Equação 2.19.

I.2.1.2 Equação de Estado de Flory, Orwoll e Vrij (FOV)

Flory, Orwoll e Vrij assumiram uma geometria cúbica simples que resulta em:

$$V_f = Nrv^*\gamma(\tilde{v}^{1/3} - 1)^3 \quad (\text{I.17})$$

onde γ é uma constante geométrica que pertence a uma estrutura cúbica simples. Para a energia potencial, E_0 , Flory, Orwoll e Vrij propuseram uma expressão baseada no potencial de núcleo rígido, em que $\phi(R)$ é expresso por:

$$\phi(R) = -2 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^3 \quad (\text{I.18})$$

Com essas modificações, a equação de estado FOV é escrita conforme a Equação 2.21 (FLORY; ORWOLL; VRIJ, 1964).

I.2.1.3 Equação de Estado de Dee e Walsh (*Modified Cell Model* – MCM)

Dee e Walsh (1988b) introduziram um fator numérico que dimensiona o volume do segmento do volume livre:

$$V_f = Nr[v^{1/3} - q(\gamma v^*)^{1/3}]^3 \quad (\text{I.19})$$

Essa modificação resulta na equação de estado MCM, representada pela Equação 2.22.

I.2.2 Modelo de Rede (*Lattice-Fluid Model*)

I.2.2.1 Equação de Estado de Sanchez e Lacombe (SL)

No modelo de rede, o número total de sítios no sistema, N_r , é dado por:

$$N_r = N_0 + rN \quad (\text{I.20})$$

onde N_0 é o número de vazios. O volume de *close-packed* de uma molécula, que se presume ser independente da temperatura e pressão, é designado por rv^* , onde v^* é o volume de um único mero e é igual ao volume de um sítio. O volume total do sistema é:

$$V = (N_0 + rN)v^* \quad (\text{I.21})$$

A massa específica reduzida ($\tilde{\rho}$) é definida como a fração de sítios ocupados na estrutura:

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{\tilde{v}} = \rho v^* = \frac{v^*}{v} = \frac{rN}{N_0 + rN} \quad (\text{I.22})$$

onde $\rho = Nr/V$ é a massa específica do segmento, $v = V/Nr$ é o volume por segmento e \tilde{v} é o volume reduzido.

A energia da estrutura depende apenas de interações dos vizinhos mais próximos. Para um componente puro, a única energia de interação não-zero é a energia de interação de par mero-mero (ε). Com isso a energia da estrutura é:

$$E_0 = -\frac{z}{2} N_r \varepsilon \left(\frac{rN}{N_0 + rN} \right)^2 = -N_r \varepsilon^* \tilde{\rho}^2 \quad (\text{I.23})$$

onde $\varepsilon^* = z\varepsilon/2$.

A função de partição configuracional, para este sistema, é escrita por:

$$Q = Q_{comb} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{I.24})$$

O fator combinatorial Q_{comb} é idêntico à função de partição de estrutura-incompressível de Flory-Huggins, onde o solvente é substituído por um vazio:

$$Q_{comb} = \left(\frac{\delta}{\tau}\right)^N \frac{(N_0 + rN)!}{N_0! N!} \frac{1}{(N_0 + rN)^{N(r-1)}} \quad (I.25)$$

sendo δ o parâmetro de flexibilidade do mero e τ um número de simetria; ambos são considerados constantes e, portanto, não aparecem na equação de estado.

Substituindo as Equações I.24 e I.26 na Equação I.25 e diferenciando de acordo com a Equação 2.18, se obtém a equação de estado Sanchez-Lacombe (SL), conforme a Equação 2.23.

I.2.3 Modelo de Vazios (*Hole Model*)

A adição de vazios para a função de partição no modelo de célula (Equação I.10), resulta em:

$$Q = Q_{comb} [V_f(V; y, \omega)]^{N_c} \exp \left[-\frac{E_0(V; y, \omega)}{kT} \right] \quad (I.26)$$

onde y e ω são variáveis relacionadas ao volume total; y é a fração de sítios ocupados na estrutura:

$$y = \frac{N_r}{N_0 + N_r} \quad (I.27)$$

e ω é o volume de célula ou volume por sítio da estrutura:

$$\omega = \frac{V}{N_0 + N_r} \quad (I.28)$$

Através de y , o fator combinatorial determina a dependência do volume. Uma mistura de meros e vazios fornece uma fonte adicional de entropia. A densidade é alterada por mudanças no volume da célula e através da adição ou remoção de vazios. O modelo de célula original é recuperado quando $y = 1$. A aproximação de

Flory para Q_{comb} (Equação I.26) é mais comumente utilizada. Combinando as Equações I.28 e I.29, obtém-se:

$$V = \frac{Nr\omega}{y} \quad (I.29)$$

que indica a dependência do volume sobre as variáveis independentes y e ω . Para uma determinada relação adicional entre V , ω e y , uma das variáveis independentes é tratada como um parâmetro de ordem. A relação adicional é obtida através da minimização da energia de Helmholtz com respeito ao parâmetro de ordem. A escolha de y ou ω como o parâmetro de ordem é um pressuposto fundamental para o desenvolvimento de modelo de vazios (LAMBERT et al., 2000).

Equação de Estado de Simha e Somcynsky (SS)

Simha e Somcynsky (SIMHA; SOMCYNKY, 1969; SIMHA, 1977) escolheram o volume por sítios de estrutura, ω , como parâmetro de ordem. A minimização da energia de Helmholtz que diz respeito à ω é usada para derivar uma equação adicional sobre V , ω e y :

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial y}\right)_{N,V,T} = 0 \quad (I.30)$$

A equação de estado é calculada a partir de:

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T,\omega} = k_B T \left(\frac{dy}{dV}\right) \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial y}\right)_{N,T,\omega} = -k_B T \left(\frac{y}{V}\right) \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial y}\right)_{N,T,\omega} \quad (I.31)$$

Para determinar a propriedade termodinâmica *bulk*, o parâmetro de ordem ω é mantido constante na diferenciação da Equação I.32.

A expressão para V_f é dada por:

$$V_f = v^* [y(\tilde{\omega}^{1/3} - 2^{1/6}) + (1 - y)\tilde{\omega}] \quad (I.32)$$

Essa equação é a média linear sobre o volume livre. O primeiro termo representa uma contribuição *solid-like*, que é análoga ao volume livre da expressão no modelo de célula de Prigogine, Equação I.16. O segundo termo representa uma contribuição *gas-like*, fazendo lembrar o volume livre de um gás ideal (SIMHA; SOMCYNSKY, 1969; SIMHA, 1977).

Para a energia da estrutura é utilizada a expressão derivada usando o potencial de Lennard-Jones com face centrada cúbica, mas é ponderada pela fração de sítios ocupados:

$$E_0 = \frac{1}{2} y N q z \varepsilon \left(\frac{A}{\bar{v}^4} - \frac{B}{\bar{v}^2} \right) \quad (\text{I.33})$$

onde qz é o número de vizinhos mais próximos de sítios por cadeia:

$$qz = s(z - 2) + 2 \quad (\text{I.34})$$

Adotando a Equação I.33 para o volume livre, a equação de estado resultante é representada como mostra a Equação 2.26.

I.2.4 Modelos de Perturbação

I.2.4.1 Equação de Estado PCOR

Sy-Siong-Kiao et al. (1996) assumiram a existência da função de partição rotacional e, seguindo a teoria de perturbação, a função de partição configuracional de uma molécula poliatômica é fatorada em:

$$Q = Q_{tra} Q_{atr} Q_{rot} Q_{vib} \quad (\text{I.35})$$

onde Q_{tra} é a função de partição translacional, Q_{atr} é a função de partição de força atrativa, Q_{rot} é a função de partição rotacional e Q_{vib} é a função de partição vibracional. A função de partição rotacional pode ser escrita como:

$$Q_{rot} = q_{rot}^{Nc} \quad (\text{I.36})$$

onde q_{rot} é a função de partição de um rotor elementar, N é o número de moléculas no sistema e c é o grau de liberdade rotacional da cadeia molecular.

Para N moléculas rígidas de forma de halteres com forças não atrativas, Q_{atr} e Q_{vib} não contribuem. Além disso, há somente dois graus de liberdade rotacionais. Conseqüentemente, a Equação I.36 torna-se:

$$Q_{conf} = Q_{tran} q_{rot}^{Nc} \quad (I.37)$$

A Q_{conf} foi obtida pela integração da equação de estado de Boublik e Nezbeda e Q_{tran} foi baseada na equação de estado de Carnahan e Starling. A função de partição rotacional resultante é:

$$q_{rot} = \left(\frac{1}{1-y} \right)^{(\alpha^2-1)/2} \exp \left[\frac{3(\alpha-1)y^2 - (\alpha^2 + 3\alpha - 4)y}{2(1-y)^2} \right] \quad (I.38)$$

onde y é a fração de empacotamento, α é o parâmetro não esférico e pode ser obtido, para uma molécula de forma de haltere (Figura 2.10), por:

$$L = \frac{l}{\sigma} \quad (I.39)$$

$$\alpha = \frac{(1+L)(2+L)}{2+3L-L^3} \quad (I.40)$$

Sy-Siong-Kiao et al. (1996), baseados nesses argumentos, obtiveram a Equação 2.34.

I.2.4.2 Equação de Estado PC-SAFT

Na equação PC-SAFT, a energia livre de Helmholtz residual consiste na contribuição da cadeia rígida e da dispersão como representa pela Equação 2.36.

A contribuição de referência reduzida para a cadeia rígida (\tilde{a}^{hc}) é dada por:

$$\tilde{a}^{hc} = m\tilde{a}^{hc} - \sum_i x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (I.41)$$

onde σ é raio do segmento e m é o número médio de segmentos na mistura:

$$m = \sum_i x_i m_i \quad (\text{I.42})$$

A energia livre de Helmholtz reduzida para o fluido composto de esferas rígidas (\tilde{a}^{hs}) é dada em uma base por segmento:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{A^{hs}}{NkT} = \frac{1}{\zeta_0} \left\{ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{(\zeta_2)^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left[-\zeta_0 + \frac{(\zeta_2)^3}{(\zeta_3)^2} \right] \ln(1-\zeta_3) \right\} \quad (\text{I.43})$$

e a função de distribuição radial do fluido de esferas rígidas (g_{ij}^{hs}) é:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (\text{I.44})$$

sendo ζ_n definido por:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n = \{0,1,2,3\} \quad (\text{I.45})$$

O diâmetro do segmento do componente i , d_i , é dependente da temperatura, e é dado por:

$$d_i(T) = \sigma_i \left[1 - 0,12 \exp\left(\frac{-3\epsilon}{kT}\right) \right] \quad (\text{I.46})$$

onde ϵ é a energia de interação. A contribuição da dispersão para a energia livre de Helmholtz reduzida (\tilde{a}^{disp}) é dada por:

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, m)(m^2\epsilon\sigma^3) - \pi\rho m C_1 I_2(\eta, m)(m^2\epsilon^2\sigma^3) \quad (\text{I.47})$$

sendo η definido como um fator de empacotamento (igual a ζ_3) e C_1 como expressão de compressibilidade fornecida por:

$$\begin{aligned}
C_1 &= \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} \\
&= \left\{ 1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right\}^{-1}
\end{aligned} \tag{I.48}$$

Além disso:

$$m^2 \epsilon \sigma^3 = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) (\sigma_{ij})^3 \tag{I.49}$$

$$m^2 \epsilon^2 \sigma^3 = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 (\sigma_{ij})^3 \tag{I.50}$$

Regras de mistura convencionais são empregadas para determinar os parâmetros para um par de segmentos diferentes:

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right) \tag{I.51}$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}) \tag{I.52}$$

As integrais da teoria da perturbação são substituídas por uma série simples na densidade:

$$I_1(\eta, m, T) = I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i \tag{I.53}$$

$$I_2(\eta, m, T) = I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i \tag{I.54}$$

onde $a_i(m)$ e $b_i(m)$ são os coeficientes das séries de potência na densidade. Gross e Sadowski (2001) constataram que a dependência de cada coeficiente da série de potências do número de segmento pode ser descrita pela correlação proposta por Liu e Hu:

$$a_i(m) = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} a_{2i} \quad (\text{I.55})$$

$$b_i(m) = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} b_{2i} \quad (\text{I.56})$$