

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIEL SANTANA ROCCO

**AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS
PARA CARACTERIZAR O SISTEMA
BENZENO-TIOFENO**

SÃO CARLOS - SP
2025

GABRIEL SANTANA ROCCO

**AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS
PARA CARACTERIZAR O SISTEMA BENZENO-TIOFENO**

Trabalho de Graduação
apresentado ao Departamento de
Engenharia Química da
Universidade Federal de São
Carlos.

Orientador: Prof. João Paulo Silva
Queiroz

São Carlos - SP
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Trabalho de Graduação do candidato Gabriel Santana Rocco, realizada em 08/12/2025:

Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz
DEQ / UFSCar

Eng. Me. Christian de Oliveira Martins
PPGEQ / UFSCar

Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo
DEQ / UFSCar

RESUMO

A separação de benzeno e tiofeno constitui um desafio relevante na engenharia química devido à baixa diferença de volatilidade relativa entre os componentes e à presença de enxofre no tiofeno, que compromete a qualidade dos combustíveis e a atividade catalítica em processos de refino, tornando indispensável a utilização de modelos termodinâmicos capazes de representar com precisão o equilíbrio líquido-vapor (ELV). Neste trabalho, diferentes modelos disponíveis no simulador Aspen Plus foram avaliados para representar o sistema binário benzeno–tiofeno, utilizando como referência dados experimentais disponíveis na literatura. A análise qualitativa consistiu na comparação das curvas T–x–y simuladas com os pontos experimentais, enquanto a análise quantitativa foi realizada por meio do cálculo dos desvios quadráticos médios (RMSD) em temperatura e composição da fase vapor. Os resultados mostraram desempenhos contrastantes: a equação de estado Peng–Robinson apresentou o menor desvio em temperatura (RMSD = 0,1845 °C), confirmando sua robustez na previsão térmica, enquanto o modelo Soave–Redlich–Kwong destacou-se na representação da fase vapor, com RMSD em composição de apenas 0,0009, evidenciando maior fidelidade na previsão das composições de equilíbrio. O UNIQUAC demonstrou desempenho equilibrado, com RMSD de 0,2364 °C em temperatura e 0,0017 em composição, seguido pelo NRTL, que apresentou 0,3448 °C e 0,0032, respectivamente, confirmando resultados intermediários. Em contrapartida, os modelos correlacionais Chao–Seader e Grayson–Streed exibiram os maiores desvios, com RMSD em temperatura de 1,0735 °C e 1,2690 °C e erros em composição superiores a 0,008, enquanto o UNIFAC, apesar de seu caráter preditivo, apresentou RMSD de 0,8707 °C em temperatura e 0,0090 em composição, confirmando suas limitações para sistemas aromáticos contendo enxofre. Conclui-se, portanto, que Peng–Robinson e SRK são os modelos mais adequados para representar o sistema estudado, cada um se destacando em uma variável específica, com o UNIQUAC surgindo como alternativa intermediária capaz de fornecer resultados consistentes em ambas as variáveis, ainda que sem superar o desempenho das equações de estado cúbicas.

Palavras-chave: equilíbrio líquido-vapor; modelos termodinâmicos; benzeno; tiofeno; Aspen Plus.

ABSTRACT

The separation of benzene and thiophene is a relevant challenge in chemical engineering due to the low relative volatility difference between the components and the presence of sulfur in thiophene, which compromises fuel quality and catalytic activity in refining processes, making it essential to employ thermodynamic models capable of accurately representing the vapor–liquid equilibrium (VLE). In this work, different models available in the Aspen Plus simulator were evaluated to represent the binary benzene–thiophene system, using experimental data available in the literature as reference. The qualitative analysis consisted of comparing simulated T–x–y curves with experimental points, while the quantitative analysis was carried out through the calculation of root mean square deviations (RMSD) in temperature and vapor-phase composition. The results showed contrasting performances: the Peng–Robinson equation of state presented the lowest deviation in temperature (RMSD = 0.1845 °C), confirming its robustness in thermal prediction, while the Soave–Redlich–Kwong model stood out in representing the vapor phase, with RMSD in composition of only 0.0009, evidencing greater fidelity in predicting equilibrium compositions. The UNIQUAC model demonstrated balanced performance, with RMSD of 0.2364 °C in temperature and 0.0017 in composition, followed by NRTL, which presented 0.3448 °C and 0.0032, respectively, confirming intermediate results. In contrast, the correlational models Chao–Seader and Grayson–Streed exhibited the largest deviations, with RMSD in temperature of 1.0735 °C and 1.2690 °C and composition errors above 0.008, while UNIFAC, despite its predictive nature, showed RMSD of 0.8707 °C in temperature and 0.0090 in composition, confirming its limitations for aromatic systems containing sulfur. Therefore, it is concluded that Peng–Robinson and SRK are the most suitable models to represent the studied system, each excelling in a specific variable, with UNIQUAC emerging as an intermediate alternative capable of providing consistent results in both variables, although without surpassing the performance of cubic equations of state.

Keywords: vapor-liquid equilibrium; thermodynamic models; benzene; thiophene; Aspen Plus.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas moleculares do benzeno e do tiofeno.....	21
Figura 2: Curvas experimentais T–x–y do sistema benzeno-tiofeno.	27
Figura 3: Curvas T–x–y simuladas pelo modelo NRTL e comparação com os dados experimentais.	30
Figura 4: Curvas T–x–y simuladas pelo modelo UNIQUAC e comparação com os dados experimentais.	31
Figura 5: Curvas T–x–y simuladas pelo modelo UNIFAC e comparação com os dados experimentais.	32
Figura 6: Curvas T–x–y simuladas pelo modelo Peng–Robinson e comparação com os dados experimentais.	34
Figura 7: Curvas T–x–y simuladas pelo modelo Soave–Redlich–Kwong e comparação com os dados experimentais.	35
Figura 8: Curvas T–x–y simuladas pelo modelo Chao–Seader e comparação com os dados experimentais.	36
Figura 9: Curvas T–x–y simuladas pelo modelo Grayson–Streed e comparação com os dados experimentais.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do benzeno e do tiofeno	21
Tabela 2: Dados experimentais de temperatura e composição do equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno-tiofeno.	27
Tabela 3: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo NRTL.	29
Tabela 4: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo UNIQUAC.	30
Tabela 5: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo UNIFAC.....	32
Tabela 6: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo Peng–Robinson.	33
Tabela 7: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo Soave–Redlich–Kwong.	34
Tabela 8: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo Chao–Seader.	36
Tabela 9: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo Grayson–Streed.....	37
Tabela 10: Valores de RMSD em T e y para os modelos termodinâmicos avaliados	39

LISTA DE SIGLAS

ELV – Equilíbrio Líquido-vapor
EDE – Equação de estado
RMSD – Desvio quadrático médio
CSV – Comma-separated values
NRTL – Non-Random Two-Liquid
UNIQUAC – Universal Quasi-Chemical
UNIFAC – Universal Functional-Group Activity Coefficients
PR – Peng–Robinson
SRK – Soave–Redlich–Kwong
DMF – Dimetilformamida
NIST – National Institute of Standards and Technology
DECHEMA – German Society for Chemical Engineering and Biotechnology
AIChE – American Institute of Chemical Engineers

LISTA DE SÍMBOLOS

γ – Coeficiente de Atividade
 ϕ – Coeficiente de Fugacidade
 x_i – Fração Molar na Fase Líquida
 y_i – Fração Molar na Fase Vapor
P – Pressão Total
 p_i^{sat} – Pressão de Saturação do Componente i
 f_i – Fugacidade do Componente i
 τ_{ij} e τ_{ji} – Parâmetros de energia de interação (NRTL)
 α – Fator de não-aleatoriedade (NRTL)
 a_{ij} e a_{ji} – Parâmetros Energéticos (UNIQUAC)
T – Temperatura

Sumário

RESUMO	4
ABSTRACT	5
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	6
LISTA DE TABELAS	7
LISTA DE SIGLAS.....	8
LISTA DE SÍMBOLOS	9
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	14
2.1.1. Abordagem γ/ϕ	15
2.1.2. Abordagem ϕ/ϕ	15
2.1.3. Métodos Correlacionais.....	16
2.2. MODELOS TERMODINÂMICOS PARA EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR ...	16
2.2.1. NRTL (Non-Random Two-Liquid)	16
2.2.2. UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical)	17
2.2.3. UNIFAC (Universal Functional-Group Activity Coefficients)	18
2.2.4. Peng–Robinson (PR)	18
2.2.5. Soave–Redlich–Kwong (SRK)	19
2.2.6. Chao–Seader	19
2.2.7. Grayson–Streed.....	20
2.3. SISTEMA BENZENO-TIOFENO	20
3. METODOLOGIA	24
3.1. PROCEDIMENTO DE CÁLCULO	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1. DADOS EXPERIMENTAIS DE REFERÊNCIA	26
4.2. RESULTADOS SIMULADOS E DISCUSSÃO POR MODELO	28
4.2.1. NRTL	29

4.2.2.	UNIQUEAC.....	30
4.2.3.	UNIFAC.....	31
4.2.4.	Peng–Robinson	33
4.2.5.	Soave–Redlich–Kwong.....	34
4.2.6.	Chao–Seader	35
4.2.7.	Grayson–Streed.....	37
4.3.	ANÁLISE DOS ERROS.....	38
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	41
6.	REFERÊNCIAS	43

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A separação de misturas contendo compostos aromáticos constitui um desafio clássico na engenharia química, principalmente quando os componentes possuem estruturas e propriedades físico-químicas semelhantes (Kister, 1992). O par benzeno-tiofeno constitui um desses casos, visto que ambos são compostos amplamente presentes em correntes petroquímicas, particularmente em processos de refino, craqueamento térmico e produção de combustíveis (Speight, 2014).

A necessidade de separá-los está diretamente relacionada à crescente demanda por combustíveis com baixo teor de enxofre, bem como à importância de remover heteroátomos sulfurados de frações aromáticas para evitar problemas ambientais, catalíticos e operacionais em diferentes etapas da cadeia industrial (Gary, Handwerk e Kaiser, 2007). O tiofeno, por conter enxofre em sua estrutura heterocíclica, é considerado um contaminante crítico em combustíveis líquidos, pois contribui para a formação de dióxido de enxofre (SO_2) durante a combustão e pode desativar catalisadores utilizados em processos de hidrotratamento (Song, 2003). Já o benzeno, embora altamente tóxico, é utilizado como produto de base para diversas sínteses industriais e é frequentemente requerido em elevada pureza (Franck, 1988). A separação desses dois compostos é, portanto, relevante tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, justificando a necessidade de estudos precisos sobre seu comportamento termodinâmico (Smith et al., 2000).

No entanto, a separação benzeno-tiofeno apresenta dificuldades significativas devido à baixa diferença de volatilidade relativa entre os componentes. Suas propriedades físico-químicas são similares, resultando em curvas de equilíbrio líquido-vapor (ELV) com comportamento próximo ao ideal, porém com desvios suficientes para impactar qualquer processo de separação, inclusive destilação (Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1999). Esses fatores tornam indispensável a utilização de modelos termodinâmicos robustos que permitam prever com precisão o ELV do sistema. A escolha do modelo adequado influencia diretamente a qualidade do projeto de colunas de destilação, unidades de extração e processos de separação avançados (Gmehling, Onken e Arlt, 1991).

A literatura apresenta diversos modelos termodinâmicos capazes de

descrever o equilíbrio entre fases, baseados em diferentes hipóteses teóricas, correlações empíricas e dados experimentais. Entre esses modelos, destacam-se aqueles fundamentados na abordagem γ/ϕ , como NRTL (Renon e Prausnitz, 1968), UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), UNIFAC (Fredenslund, Jones e Prausnitz, 1975), além dos métodos correlacionais Chao–Seader (Chao e Seader, 1961) e Grayson–Streed (Grayson e Streed, 1963). Já na abordagem ϕ/ϕ , incluem-se as equações de estado cúbicas de Peng–Robinson (Peng e Robinson, 1976) e Soave–Redlich–Kwong (Soave, 1972). A seleção de um modelo específico requer uma análise cuidadosa de sua fundamentação, aplicabilidade, limitações e desempenho frente a dados experimentais (Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1999).

Diante desse contexto, o presente Trabalho de Graduação propõe a realização de um estudo termodinâmico comparativo dos modelos mais relevantes para a descrição do equilíbrio líquido-vapor do sistema benzeno-tiofeno, com base em simulações computacionais conduzidas no software Aspen Plus v14 e no tratamento estatístico dos dados obtidos. Ao final, espera-se identificar o modelo com melhor desempenho para aplicação futura em simulação e otimização de processos de separação envolvendo essa mistura binária.

Dessa forma, o trabalho contempla a investigação dos fundamentos dos modelos termodinâmicos selecionados, o desenvolvimento de simulações computacionais do ELV, o cálculo dos desvios entre valores simulados e dados experimentais e, por fim, a comparação dos modelos com base em critérios quantitativos e qualitativos. Com isso, busca-se identificar qual abordagem termodinâmica é mais adequada para representar o sistema benzeno-tiofeno e fornecer subsídios que possam orientar futuros estudos e projetos envolvendo a separação desses compostos.

Diante desse contexto e considerando os desafios associados à modelagem termodinâmica de misturas contendo compostos aromáticos sulfurados, torna-se necessário revisar os principais modelos utilizados na literatura. Essa revisão fornece a base conceitual para compreender as diferenças entre as abordagens analisadas e justifica a seleção dos modelos adotados neste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estudo e a simulação de equilíbrios de fases em misturas líquidas e vapor-líquido exigem o uso de modelos termodinâmicos capazes de representar adequadamente as interações moleculares envolvidas. Esses modelos podem ser classificados, de forma geral, em modelos de coeficiente de atividade, aplicáveis a fases líquidas não ideais, e equações de estado cúbicas, apropriadas para misturas em condições de maior pressão e para descrição simultânea de fases líquida e vapor. Além disso, há métodos semiempíricos correlacionais, desenvolvidos especificamente para sistemas hidrocarbonetos complexos, que visam a predição prática de coeficientes de equilíbrio. Os modelos abordados a seguir – NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, Peng–Robinson, Soave–Redlich–Kwong (SRK), Chao–Seader e Grayson–Streed – são amplamente utilizados na modelagem de equilíbrios em sistemas orgânicos, incluindo misturas aromáticas e heterocíclicas, como o sistema benzeno-tiofeno.

2.1. TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A base termodinâmica do equilíbrio entre fases parte do princípio de que, para um componente i existente em duas fases coexistentes, a condição de equilíbrio é expressa pela igualdade das fugacidades:

$$f_i^L = f_i^V \quad (1)$$

A fugacidade representa o “potencial de escape” das moléculas, incorporando os efeitos de não idealidade tanto na fase líquida quanto na fase vapor. Na abordagem γ/ϕ , a fase líquida é descrita por modelos de coeficiente de atividade, resultando em:

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^{L,ref} \quad (2)$$

Onde x_i é a fração molar no líquido, γ_i é o coeficiente de atividade e $f_i^{L,ref}$ é o termo de referência da fase líquida, geralmente aproximado por P_i^{sat} , assumindo líquido ideal padrão (Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1999).

A fase vapor, comum às duas abordagens, é representada por:

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (3)$$

Onde y_i é a fração molar no vapor, ϕ_i^V é o coeficiente de fugacidade da fase vapor e P é a pressão total. Já na abordagem ϕ/ϕ , o líquido também utiliza coeficiente de fugacidade, de modo que:

$$f_i^L = x_i \phi_i^L P \quad (4)$$

Onde ϕ_i^L é o coeficiente de fugacidade da fase líquida, obtido da mesma equação que descreve a fase vapor.

A combinação dessas relações origina diferentes formulações para o cálculo de equilíbrio, dependendo das hipóteses adotadas para cada fase. As duas abordagens mais difundidas são a γ/ϕ e ϕ/ϕ .

2.1.1. Abordagem γ/ϕ

Nesta abordagem, a fase líquida é representada por um modelo de coeficiente de atividade, capaz de capturar os efeitos de interações moleculares locais, enquanto a fase vapor é descrita como um gás real moderadamente não ideal, cujos desvios são representados por coeficientes de fugacidade.

A equação fundamental assume a forma:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\phi_i P} \quad (5)$$

Essa formulação é particularmente eficaz para misturas líquidas não ideais, sistemas polares e temperaturas moderadas. Modelos como NRTL, UNIQUAC e UNIFAC pertencem a essa categoria. Segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), essa estratégia apresenta elevada precisão para sistemas em que a não idealidade da fase líquida é o principal fator de desvio do comportamento ideal.

2.1.2. Abordagem ϕ/ϕ

Quando o sistema opera sob pressões elevadas ou quando as interações moleculares são adequadamente representadas por equações de estado, é comum utilizar a abordagem ϕ/ϕ . Nesse caso, tanto a fase líquida quanto a fase vapor são descritas pela mesma equação de estado, garantindo consistência termodinâmica.

A equação do equilíbrio é:

$$y_i \phi_i^V = x_i \phi_i^L \quad (6)$$

Essa equação mostra que, na abordagem ϕ/ϕ , o líquido também utiliza coeficiente de fugacidade, diferentemente da abordagem γ/ϕ . Modelos como Peng–Robinson e Soave–Redlich–Kwong fazem parte dessa categoria. Smith et al., (2000) destaca que equações de estado cúbicas proporcionam boa

representação para misturas de hidrocarbonetos e compostos pouco polares, embora apresentem limitações para sistemas polares com ligações de hidrogênio ou geometria molecular assimétrica.

2.1.3. Métodos Correlacionais

Além das abordagens γ/ϕ e ϕ/ϕ , existem métodos correlacionais que estimam diretamente os coeficientes de equilíbrio K_i a partir de correlações empíricas. Entre os mais conhecidos estão os modelos de Chao–Seader e Grayson–Streed.

A equação fundamental parte da definição de coeficiente de equilíbrio:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (7)$$

O modelo de Chao–Seader (1961) foi desenvolvido para hidrocarbonetos leves e misturas típicas de refino, utilizando correlações baseadas em pressões de saturação e propriedades críticas. Já o modelo de Grayson–Streed (1963) é voltado para sistemas de hidrocarbonetos mais pesados, incorporando ajustes adicionais para melhorar a previsão de K_i em condições de alta pressão.

Segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), esses métodos são úteis em situações práticas de engenharia, especialmente quando não há dados suficientes para aplicar modelos mais complexos. No entanto, apresentam limitações de generalidade, sendo recomendados apenas para faixas específicas de composição e condições operacionais.

2.2. MODELOS TERMODINÂMICOS PARA EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A representação adequada do equilíbrio líquido-vapor depende crucialmente da escolha de um modelo termodinâmico capaz de descrever corretamente tanto a fase líquida quanto a fase vapor, considerando suas características intermoleculares específicas. Os modelos abaixo representam os mais utilizados em simulações de processos industriais, especialmente em separações envolvendo compostos orgânicos voláteis.

2.2.1. NRTL (Non-Random Two-Liquid)

O modelo NRTL foi proposto por Renon e Prausnitz (1968) a partir do conceito de composição local, segundo o qual a composição em torno de uma

molécula não é aleatória, pois moléculas tendem a se organizar de modo preferencial em função das diferenças nas energias de interação intermoleculares. Assim, o modelo incorpora um parâmetro de não-aleatoriedade que representa a tendência de moléculas semelhantes agruparem-se localmente. O NRTL possui base semiempírica: deriva de considerações termodinâmicas sobre a energia livre de excesso, mas requer parâmetros binários ajustados a dados experimentais de equilíbrio. Sua combinação de fundamentação teórica e ajuste empírico garante grande versatilidade, tornando-o amplamente difundido em simuladores comerciais.

Inclui dois parâmetros de energia de interação (τ_{ij} e τ_{ji}), dois parâmetros de interação normalizada (a_{ij} e a_{ji}) e o fator de não-aleatoriedade α . Os parâmetros energéticos são ajustados experimentalmente e capturam assimetrias fortes de interação. O fator α reflete o grau de ordenamento local, sendo responsável por diferenciar fortemente este modelo de outros baseados em composição local.

No Aspen Plus, o NRTL é aplicado à fase líquida, enquanto a fase vapor é tratada como gás ideal. Essa simplificação é adequada em pressões moderadas, mas pode introduzir desvios quando há não idealidade significativa na fase vapor.

2.2.2. UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical)

O modelo UNIQUAC, desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975), apresenta uma formulação sistemática baseada na termodinâmica estatística quasi-química. Ele separa a energia livre de excesso em duas contribuições principais: a parte combinatória (efeitos de tamanho e forma molecular) e a parte residual (interações energéticas). A componente combinatória é derivada de forma teórica, enquanto a componente residual requer parâmetros ajustáveis, tornando o modelo de natureza mista teórica e empírica. O UNIQUAC é amplamente utilizado em misturas orgânicas e aromáticas e é base para o método UNIFAC.

Requer apenas dois parâmetros energéticos (a_{ij} e a_{ji}) e utiliza parâmetros fixos de área e volume, determinados estruturalmente para cada molécula. Por

isso, o UNIQUAC combina forte fundamentação estatística com simplicidade paramétrica.

No Aspen Plus, o UNIQUAC descreve a fase líquida e assume gás ideal para a fase vapor, simplificação que pode ser suficiente em pressões baixas, mas que não captura desvios de não idealidade na fase gasosa.

2.2.3. UNIFAC (Universal Functional-Group Activity Coefficients)

O modelo UNIFAC, desenvolvido por Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975), é uma extensão preditiva do UNIQUAC baseada no conceito de contribuição de grupos funcionais. Em vez de parâmetros binários ajustados experimentalmente, utiliza interações entre grupos estruturais, permitindo estimar propriedades termodinâmicas apenas a partir da estrutura molecular.

Assim, combina base teórica sólida com caráter semiempírico e preditivo, sendo amplamente empregado na simulação de equilíbrios de fases e seleção de solventes quando há escassez de dados experimentais. Para o sistema benzeno-tiofeno, o UNIFAC é útil na estimativa inicial de coeficientes de atividade e volatilidade relativa, complementando os resultados de modelos correlacionais como NRTL e UNIQUAC.

Não utiliza parâmetros por par binário, e sim por interação entre grupos funcionais. Os únicos valores ajustáveis são os parâmetros energia de interação grupo-grupo. Isto torna o método altamente preditivo, porém menos preciso em sistemas com grupos pouco representados, como compostos sulfurados aromáticos.

No Aspen Plus, o UNIFAC é aplicado à fase líquida, enquanto a fase vapor é representada pela equação de estado Redlich–Kwong (RK). Essa escolha confere maior consistência termodinâmica do que o gás ideal, mas a RK apresenta limitações conhecidas para sistemas aromáticos contendo heteroátomos.

2.2.4. Peng–Robinson (PR)

A equação de estado de Peng–Robinson foi proposta em 1976 com o objetivo de fornecer uma expressão simples, mas precisa, para representar tanto a fase vapor quanto as propriedades da fase líquida de hidrocarbonetos. Deriva da equação de van der Waals, mas inclui modificações empíricas que introduzem

dependência de temperatura e o fator acêntrico. É um modelo semiempírico amplamente utilizado na indústria petroquímica, adequado para condições de média e alta pressão.

Cada componente utiliza T_c (temperatura crítica), P_c (pressão crítica) e ω (fator acêntrico) para gerar os parâmetros $a(T)$ e b da equação de estado (EDE). As interações binárias entram somente via k_{ij} , o único parâmetro ajustável. Modelos cúbicos tendem a ter menor fidelidade para líquidos pouco ideais, mas excelente robustez industrial.

No Aspen Plus, o PR é aplicado simultaneamente às fases líquida e vapor pela abordagem ϕ/ϕ , garantindo consistência interna e maior rigor termodinâmico.

2.2.5. Soave–Redlich–Kwong (SRK)

A equação SRK, desenvolvida por Soave (1972), modificou a equação de Redlich–Kwong introduzindo uma correlação empírica entre o parâmetro de atração e a temperatura através do fator acêntrico. Assim como a Peng–Robinson, a SRK é semiempírica, derivada de fundamentos termodinâmicos e ajustada por observação experimental. É amplamente empregada na indústria de petróleo e gás.

Utiliza T_c , P_c e ω , mas com função $\alpha(T)$ diferente. Possui apenas um parâmetro binário ajustável (k_{ij}), tal como PR. Em geral, descreve hidrocarbonetos leves com boa precisão, porém falha mais para compostos contendo heteroátomos.

No Aspen Plus, o SRK é aplicado às fases líquida e vapor pela abordagem ϕ/ϕ , assegurando consistência entre as fases, embora sua função $\alpha(T)$ possa apresentar limitações em sistemas contendo heteroátomos.

2.2.6. Chao–Seader

O método Chao–Seader foi desenvolvido na década de 1960 como uma correlação semiempírica para estimar coeficientes de equilíbrio de misturas de hidrocarbonetos em sistemas com poucos dados experimentais. Baseia-se na teoria dos estados correspondentes e nas soluções regulares, com contribuições

empíricas ajustadas. Seu uso é predominante em simulações industriais de refino.

É um modelo semiempírico que utiliza correlações específicas para coeficientes de equilíbrio K_i , incluindo contribuições de pressão, volume de líquido saturado, interação de soluções regulares e uma correção de Wilson. A parametrização envolve 6-8 constantes obtidas de grande banco de dados petroquímicos.

No Aspen Plus, o Chao–Seader utiliza correlações para a fase líquida e a equação de estado Redlich–Kwong (RK) para a fase vapor, combinação que pode ser adequada para hidrocarbonetos leves, mas apresenta limitações para sistemas aromáticos sulfurados.

2.2.7. Grayson–Streed

O método Grayson–Streed é uma extensão do modelo Chao–Seader, desenvolvido para melhorar a predição de propriedades em sistemas de hidrocarbonetos pesados e misturas com hidrogênio. Mantém caráter semiempírico, com ajustes baseados em grandes bancos de dados experimentais. É utilizado em simuladores para processos de refino e hidrotratamento.

Emprega coeficientes ajustados para hidrocarbonetos pesados e presença de hidrogênio. A extensão inclui correções de solubilidade, correções de gás real e parâmetros suplementares correlacionais. É, em essência, um método pragmático para refinarias, e não um modelo termodinâmico fundacional. Tanto o modelo Chao–Seader quanto o Grayson–Streed foram testados neste trabalho porque estão entre os modelos sugeridos pelo software para simulação de processos petroquímicos.

No Aspen Plus, o Grayson–Streed também utiliza correlações para a fase líquida e a equação de estado Redlich–Kwong (RK) para a fase vapor, apresentando limitações semelhantes às do Chao–Seader quando aplicado a sistemas aromáticos contendo enxofre.

2.3. SISTEMA BENZENO-TIOFENO

Benzeno e tiofeno são moléculas heterocíclicas de estrutura semelhante, ambas aromáticas, com massas molares, pressões de vapor e energias de

coesão próximas. A presença do átomo de enxofre no tiofeno altera discretamente sua polarizabilidade, mas não o suficiente para gerar uma volatilidade relativa elevada. Dessa forma, a mistura apresenta comportamento próximo ao ideal e volatilidade relativa muito próxima de 1, resultando em uma separação extremamente difícil por destilação simples. Essa característica leva a colunas com alto número de estágios teóricos e elevadas razões de refluxo, implicando custo energético elevado (Kister, 1992).

Além disso, o tiofeno é um contaminante indesejável em correntes aromáticas e combustíveis, e sua remoção é essencial para evitar envenenamento de catalisadores em processos subsequentes. Assim, apesar da dificuldade técnica, a separação benzeno–tiofeno possui grande relevância industrial.

Para compreender melhor os desafios associados à separação, é importante analisar as propriedades físico-químicas dos componentes envolvidos. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre benzeno e tiofeno, evidenciando suas similaridades estruturais e termodinâmicas.

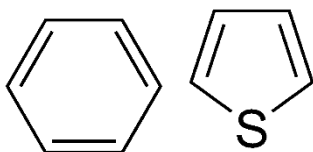
Tabela 1: Propriedades físico-químicas do benzeno e do tiofeno

Propriedade	Benzeno	Tiofeno
Fórmula Molecular	C ₆ H ₆	C ₄ H ₄ S
Massa Molar (g/mol)	78,11	84,14
Ponto de Fusão (°C)	5,5	-38,0
Ponto de Ebulição (°C)	80,1	84,0
Densidade (g/cm ³)	0,874	1,051

Fonte: NIST Chemistry WebBook (2025)

A Figura 1 ilustra as estruturas moleculares de ambos os compostos, destacando a semelhança entre os sistemas conjugados e a diferença na presença do heteroátomo de enxofre no tiofeno.

Figura 1: Estruturas moleculares do benzeno e do tiofeno.



Fonte: Autoria Própria, 2025

A proximidade dos pontos de ebulição (80,1 °C para o benzeno e 84 °C para o tiofeno), aliada à semelhança nas densidades e massas molares, reforça o caráter quase ideal da mistura. Essa configuração molecular resulta em volatilidade relativa próxima de 1, dificultando a separação por destilação convencional e exigindo o uso de modelos termodinâmicos capazes de capturar sutis desvios da idealidade.

Historicamente, a produção de benzeno esteve associada principalmente a processos carboquímicos, baseados na destilação do carvão. Até meados do século XX, essa rota representava praticamente a totalidade da produção mundial. O benzeno era obtido a partir da destilação seca de carvões betuminosos, que gerava um alcatrão rico em hidrocarbonetos aromáticos. A separação do benzeno ocorria pela extração e subsequente retificação das frações aromáticas presentes no óleo de alcatrão. Embora eficiente para as condições industriais da época, esse conjunto de operações apresentava limitações significativas, como a alta complexidade de purificação, a presença de contaminantes sulfurados e nitrogenados, além de impactos ambientais associados ao processamento do carvão.

Com a evolução tecnológica e a disponibilidade crescente de derivados de petróleo, os processos carboquímicos tornaram-se gradualmente menos competitivos, permanecendo restritos a regiões específicas com forte base carbonífera. Trabalhos clássicos, como o de Franck (1988), apontam que a queda da carboquímica se deveu sobretudo à dificuldade de manter economicidade e sustentabilidade frente ao avanço dos processos petroquímicos.

Na segunda metade do século XX houve uma transição marcante para rotas petroquímicas, que se consolidaram como a principal fonte de benzeno devido à maior eficiência, melhor integração com as cadeias de refino e menor geração de resíduos. A reforma catalítica (*platforming*) passou a ser a rota predominante, convertendo naftas leves em aromáticos por desidrogenação e ciclização; o craqueamento a vapor fornece benzeno como subproduto da produção de eteno; e processos de conversão de tolueno, como hidrodealquilação e desproporcionamento, oferecem vias adicionais para produção em escala industrial. Essas rotas petroquímicas apresentam vantagens operacionais e econômicas claras – maior rendimento por unidade de

matéria-prima, facilidade de integração com correntes do refino e menor presença de compostos sulfurados – o que resulta em benzeno de maior pureza e em processos mais sustentáveis quando comparados às alternativas carboquímicas (Gary; Handwerk; Kaiser, 2007; Speight, 2014).

Do ponto de vista termodinâmico, diversos modelos foram desenvolvidos para representar equilíbrios líquido-vapor em sistemas aromáticos. Entretanto, a literatura mostra que poucos trabalhos abordaram diretamente o sistema benzeno–tiofeno. Estudos clássicos de Van Ness e colaboradores já indicavam a dificuldade de separação por destilação e a necessidade de modelos mais robustos para descrever misturas contendo enxofre. Pesquisas posteriores confirmaram que o desvio da idealidade é moderado, mas suficientemente relevante para exigir modelos com alta sensibilidade às interações energéticas (Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1999).

No caso dos modelos de coeficiente de atividade, trabalhos envolvendo NRTL e UNIQUAC foram encontrados na literatura, mas aplicados apenas à modelagem de equilíbrio líquido-vapor em sistemas aromáticos gerais, sem foco específico em destilação do binário benzeno–tiofeno. Ambos demonstraram boa capacidade de ajuste quando parâmetros binários estavam disponíveis, mas não há estudos que explorem diretamente a separação desse sistema por destilação convencional. O UNIFAC, por sua vez, aparece em estudos relacionados à pirólise da gasolina e à predição de coeficientes de atividade em misturas complexas, mas não há registros de aplicação direta ao sistema benzeno–tiofeno, o que reforça suas limitações para compostos sulfurados.

Entre as equações de estado cúbicas, a Peng–Robinson (PR) e a Soave–Redlich–Kwong (SRK) são amplamente utilizadas em hidrocarbonetos e aparecem em trabalhos envolvendo soluções supercríticas e colunas de adsorção. Contudo, não foram identificados estudos específicos que tratem da separação do sistema benzeno–tiofeno por destilação utilizando essas equações. A literatura sugere que ambas fornecem boa predição de coeficientes de equilíbrio em hidrocarbonetos leves, mas apresentam maior desvio em misturas contendo heteroátomos, como o tiofeno.

Já os métodos correlacionais de Chao–Seader e Grayson–Streed não apresentam registros de aplicação ao sistema em questão. Esses modelos foram desenvolvidos para hidrocarbonetos típicos de refino e não contemplam

adequadamente misturas aromáticas sulfuradas, o que explica a ausência de estudos específicos.

Em síntese, a literatura aponta que o sistema benzeno–tiofeno apresenta características críticas que dificultam a simulação rigorosa e, ao mesmo tempo, tornam sua análise extremamente relevante para avaliar o desempenho relativo de diferentes modelos termodinâmicos. A ausência de estudos específicos voltados para a separação desse binário reforça a importância do presente trabalho, que busca comparar diferentes abordagens (γ/ϕ , ϕ/ϕ e correlacionais) e avaliar sua capacidade de representar o equilíbrio líquido-vapor desse sistema crítico para a indústria de refino.

3. METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho consiste em calcular o equilíbrio líquido-vapor em um sistema com os componentes químicos benzeno e tiofeno, selecionados diretamente da base de dados do Aspen. Esses componentes possuem propriedades termodinâmicas amplamente documentadas, como temperaturas e pressões críticas, fatores acêntricos e correlações de pressão de vapor derivadas de bancos consolidados, como NIST. A utilização dos componentes fornecidos pela base do Aspen evita inconsistências associadas à inserção manual de propriedades e garante que todos os modelos termodinâmicos avaliados utilizem os mesmos dados fundamentais. Além disso, foram utilizados dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor retirados da literatura científica (Dai et al., 2015), que serviram como referência para validar e comparar os resultados obtidos por cada modelo termodinâmico empregado nas simulações. Estes dados incluem valores de temperatura de equilíbrio e composições das fases líquida e vapor para diferentes frações molares de benzeno, geralmente obtidos em pressões próximas à atmosférica. Dessa forma, os materiais empregados neste trabalho englobam tanto os componentes químicos simulados quanto as bases experimentais utilizadas como padrão comparativo.

O equipamento principal utilizado neste estudo foi o software Aspen Plus v14, amplamente empregado para simulação de processos, cálculo de propriedades e modelagem de equilíbrios de fases. Essa ferramenta permite a aplicação de diversos modelos termodinâmicos, possibilitando a análise

sistemática do comportamento do sistema benzeno-tiofeno sob diferentes metodologias. Além do Aspen Plus, softwares auxiliares foram utilizados ao longo da metodologia, especialmente o Microsoft Excel, empregado para organização dos dados simulados, construção de tabelas, cálculo dos erros quadráticos e elaboração das curvas T-x-y, assegurando clareza visual e adequação às exigências de apresentação científica. Dessa forma, os equipamentos empregados neste estudo constituem um conjunto de ferramentas computacionais voltadas para simulação, processamento e visualização de resultados termodinâmicos.

3.1. PROCEDIMENTO DE CÁLCULO

O tratamento dos dados exportados do Aspen Plus consistiu na organização das curvas T-x-y e na comparação quantitativa dos valores simulados com os dados experimentais da literatura. Inicialmente, os arquivos CSV exportados foram inseridos em planilhas Excel, nas quais foram calculadas as diferenças entre as composições líquida e vapor simuladas e aquelas reportadas experimentalmente. Para cada ponto experimental disponível, foram obtidos os desvios.

Para possibilitar a comparação entre os valores simulados e os dados experimentais, empregou-se um procedimento de interpolação linear ponto a ponto. Para cada composição líquida experimental, determinou-se a temperatura correspondente a partir das curvas geradas pelo Aspen Plus, ajustando os valores simulados por regressão linear local. Esse procedimento reduziu inconsistências decorrentes de discretização distinta entre as bases de dados e permitiu a comparação direta entre T, x e y para cada modelo.

A métrica utilizada para avaliar o desempenho dos modelos foi o desvio quadrático médio (RMSD), calculado separadamente para as variáveis temperatura (T) e composição da fase vapor (y). Para a composição líquida (x), os valores simulados foram previamente interpolados de modo a equiparar-se aos pontos experimentais. As equações utilizadas foram:

$$RMSD_T = \sqrt{\left[\left(\frac{1}{n}\right) \times \sum (T_{sim} - T_{exp})^2\right]} \quad (8)$$

$$RMSD_y = \sqrt{\left[\left(\frac{1}{n}\right) \times \sum (y_{sim} - y_{exp})^2\right]} \quad (9)$$

Dessa forma, foi possível quantificar a proximidade de cada modelo termodinâmico em relação à literatura. Os gráficos T–x–y foram elaborados para representar visualmente o ajuste das simulações aos dados experimentais, permitindo identificar tendências, consistências e limitações de cada modelo. Esse conjunto de cálculos, análises e comparações estruturou a metodologia empregada para determinar o modelo mais adequado ao sistema benzeno-tiofeno.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos para o equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema binário benzeno–tiofeno, simulados no Aspen Plus utilizando diferentes modelos termodinâmicos. A validação dos resultados foi realizada por meio da comparação com dados experimentais da literatura, assegurando a confiabilidade das simulações. A análise contempla a reprodução das curvas T–x–y, a coerência físico-química das composições de equilíbrio e o cálculo dos erros quadráticos médios (RMSD), permitindo uma avaliação crítica do desempenho de cada modelo.

4.1. DADOS EXPERIMENTAIS DE REFERÊNCIA

Os dados experimentais utilizados neste estudo foram obtidos de Dai et al. (2015) e encontram-se organizados na Tabela 2. Eles apresentam composições de equilíbrio para ambas as fases, líquida e vapor, bem como as respectivas temperaturas a 101,3 kPa, cobrindo toda a faixa de composição binária.

As medições experimentais apresentam incertezas de $\pm 0,08$ °C para temperatura, $\pm 0,0007$ para composições em fase líquida (x) e $\pm 0,0006$ para composições em fase vapor (y). Esses valores relativamente baixos reforçam a confiabilidade dos dados e permitem que sejam utilizados como referência sólida para a avaliação dos modelos termodinâmicos. A inclusão explícita das incertezas é fundamental para a análise crítica dos resultados: desvios inferiores às margens de erro podem ser considerados estatisticamente irrelevantes, enquanto desvios superiores indicam limitações do modelo ou da parametrização adotada.

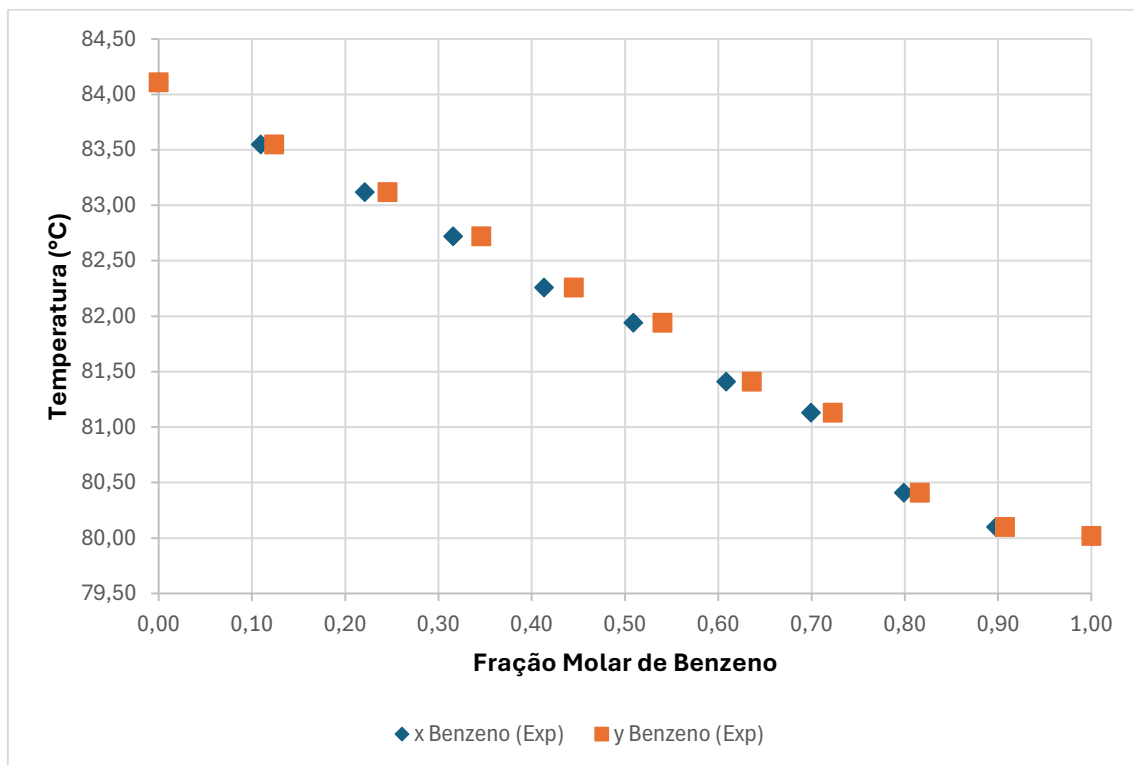
Tabela 2: Dados experimentais de temperatura e composição do equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno-tiofeno.

Temperatura (°C)	x Benzeno	y Benzeno	x Tiofeno	y Tiofeno
84,11	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000
83,55	0,1095	0,1239	0,8905	0,8761
83,12	0,2209	0,2455	0,7791	0,7545
82,72	0,3159	0,3458	0,6841	0,6542
82,26	0,4132	0,4450	0,5868	0,5550
81,94	0,5091	0,5403	0,4909	0,4597
81,41	0,6084	0,6360	0,3916	0,3640
81,13	0,6996	0,7227	0,3004	0,2773
80,41	0,7989	0,8160	0,2011	0,1840
80,10	0,8978	0,9073	0,1022	0,0927
80,02	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000

Fonte: Dai et al., 2015

A partir desses valores, foi construído o diagrama T-x-y experimental apresentado na Figura 2, que servirá como referência para a avaliação dos modelos termodinâmicos.

Figura 2: Curvas experimentais T-x-y do sistema benzeno-tiofeno.



Fonte: Autoria Própria, 2025

A proximidade dos pontos de ebulição do benzeno e do tiofeno e a baixa diferença de volatilidade relativa já indicam a dificuldade de separação por destilação simples. Essa característica torna o sistema particularmente

desafiador para os modelos termodinâmicos, pois exige que eles capturem com precisão pequenas diferenças de comportamento entre os componentes. Além disso, a análise dos dados experimentais evidencia a consistência interna das medições: as curvas de equilíbrio apresentam comportamento suave e contínuo, sem descontinuidades ou pontos discrepantes, o que reforça a confiabilidade do conjunto experimental. Essa qualidade é essencial, pois garante que os desvios observados nas simulações possam ser atribuídos às limitações dos modelos e não a erros de medição.

Dessa forma, os dados experimentais não apenas fornecem a base para a construção das curvas de referência, mas também estabelecem critérios objetivos para a avaliação da consistência dos modelos termodinâmicos discutidos nas seções seguintes.

4.2. RESULTADOS SIMULADOS E DISCUSSÃO POR MODELO

A análise comparativa entre os dados experimentais e os valores simulados pelos diferentes modelos termodinâmicos foi realizada de forma criteriosa, considerando exclusivamente as composições efetivamente disponíveis nos dados experimentais. O conjunto experimental obtido de Dai et al. (2015) apresenta 11 pontos de equilíbrio líquido-vapor (T , x , y) para o sistema benzeno-tiofeno. A partir desses dados, inicialmente procedeu-se à avaliação detalhada das composições líquida e vapor experimentais, verificando-se sua consistência e distribuição ao longo da faixa de composição.

Para assegurar uma comparação quantitativa adequada, foi realizada uma regressão sobre os dados simulados de cada modelo, de modo a obter valores de composição líquida (x) compatíveis com aqueles presentes no conjunto experimental. Assim, para cada um dos 11 valores de “ x Benzeno” disponíveis experimentalmente, determinou-se o valor correspondente de temperatura e composição de vapor previsto pelo modelo por meio da regressão. Dessa forma, a comparação ponto a ponto entre dados experimentais e teóricos foi realizada em condições de composição exatamente equivalentes, garantindo compatibilidade termodinâmica e maior rigor nos cálculos de erro.

Os dados simulados adicionais — que totalizam 51 pontos para cada modelo — foram utilizados exclusivamente para a construção das curvas contínuas dos diagramas T - x - y , permitindo a análise gráfica global do comportamento de cada modelo. Nessas figuras, os 11 pontos experimentais

aparecem como marcadores discretos, enquanto as curvas simuladas representam o comportamento previsto por cada modelo ao longo de toda a faixa de composição.

4.2.1. NRTL

Os resultados simulados com o modelo NRTL encontram-se na Tabela 3 e são representados graficamente na Figura 3.

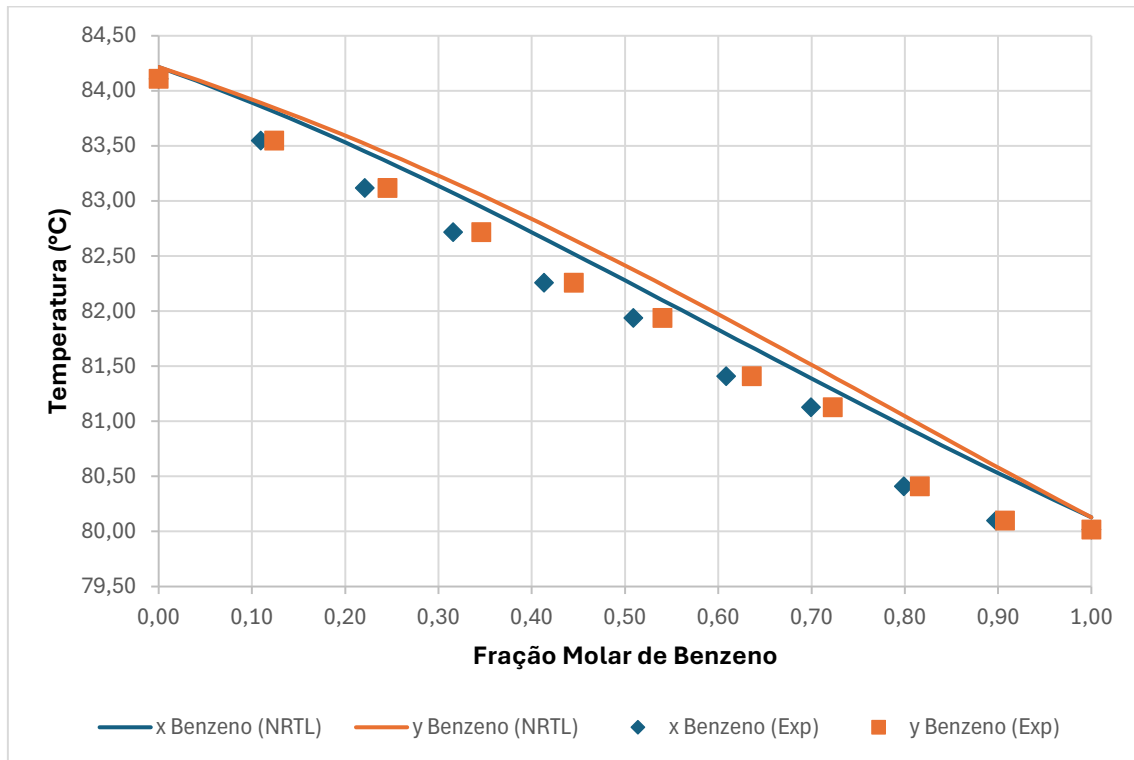
Tabela 3: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo NRTL.

Temperatura (°C)	x Benzeno	y Benzeno	x Tiofeno	y Tiofeno
84,22	0,00	0,000	1,00	1,000
83,86	0,11	0,119	0,89	0,881
83,45	0,22	0,240	0,78	0,760
83,07	0,32	0,341	0,68	0,659
82,66	0,41	0,443	0,59	0,557
82,24	0,51	0,540	0,49	0,460
81,80	0,61	0,639	0,39	0,361
81,39	0,70	0,726	0,30	0,274
80,96	0,80	0,819	0,20	0,181
80,54	0,90	0,909	0,10	0,091
80,13	1,00	1,000	0,00	0,000

Fonte: Autoria Própria, 2025

O modelo NRTL, pertencente à abordagem γ/ϕ , reproduziu qualitativamente o formato das curvas T–x–y, mas apresentou desvios sistemáticos em temperatura, sobretudo nas regiões intermediárias de composição. Essa limitação decorre da simplificação adotada pelo Aspen Plus ao tratar a fase vapor como gás ideal, o que ignora interações específicas entre moléculas do tiofeno e compromete a precisão da previsão. Apesar disso, as composições da fase vapor calculadas mantiveram-se próximas às margens de incerteza experimental, o que demonstra que o NRTL pode ser útil em análises preliminares ou em sistemas onde a não idealidade da fase líquida é dominante. No entanto, para o sistema benzeno–tiofeno, em que pequenas diferenças de comportamento são decisivas, o modelo não se mostrou suficientemente rigoroso.

Figura 3: Curvas T-x-y simuladas pelo modelo NRTL e comparação com os dados experimentais.



Fonte: Autoria Própria, 2025

4.2.2. UNIQUAC

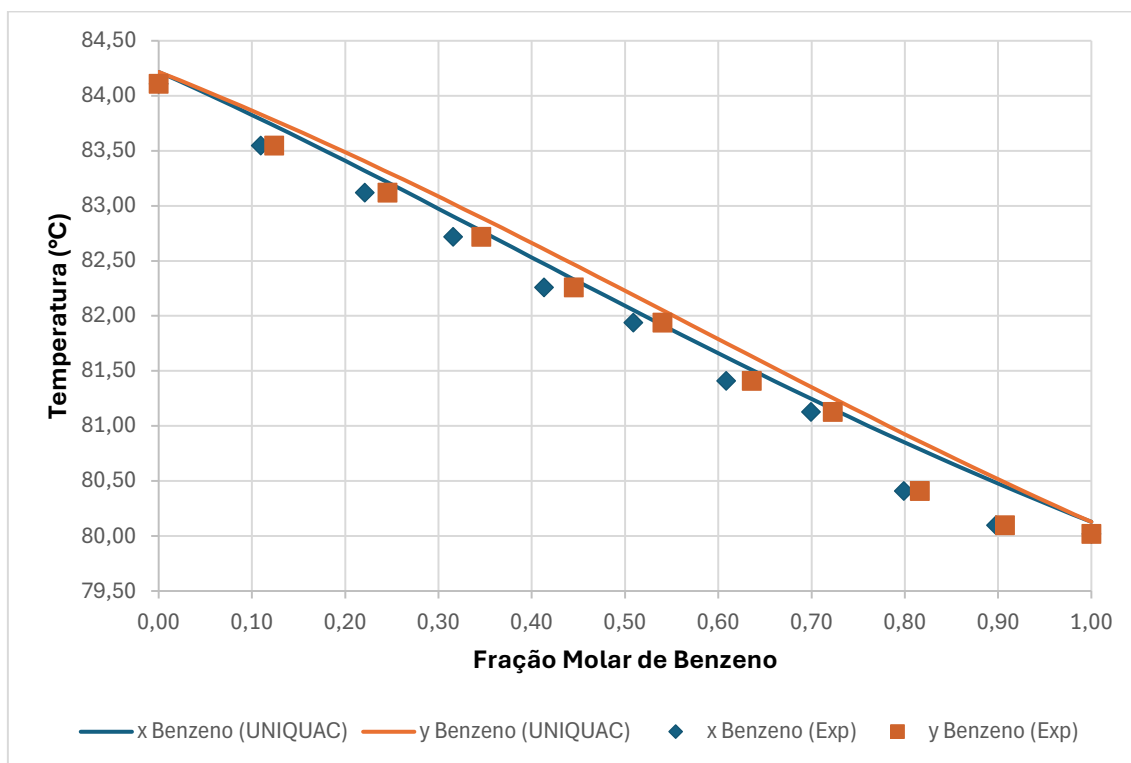
Os resultados simulados pelo UNIQUAC estão apresentados na Tabela 4, enquanto a representação gráfica T-x-y está na Figura 4.

Tabela 4: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo UNIQUAC.

Temperatura (°C)	x Benzeno	y Benzeno	x Tiofeno	y Tiofeno
84,22	0,00	0,000	1,00	1,000
83,79	0,11	0,121	0,89	0,879
83,32	0,22	0,242	0,78	0,758
82,90	0,32	0,343	0,68	0,657
82,47	0,41	0,444	0,59	0,556
82,05	0,51	0,540	0,49	0,460
81,62	0,61	0,638	0,39	0,362
81,25	0,70	0,725	0,30	0,275
80,85	0,80	0,817	0,20	0,183
80,48	0,90	0,908	0,10	0,092
80,13	1,00	1,000	0,00	0,000

Fonte: Autoria Própria, 2025

Figura 4: Curvas T–x–y simuladas pelo modelo UNIQUAC e comparação com os dados experimentais.



Fonte: Autoria Própria, 2025

O UNIQUAC, também baseado na abordagem γ/ϕ , apresentou desempenho semelhante ao NRTL, reproduzindo bem a forma das curvas, mas com desvios em temperatura que ultrapassaram as incertezas experimentais. A explicação está novamente na hipótese de gás ideal para a fase vapor, que limita a precisão. Por outro lado, o UNIQUAC mostrou maior equilíbrio entre temperatura e composição, com resultados mais consistentes em relação à fase vapor. Isso se deve à sua formulação, que separa a energia livre de excesso em contribuições combinatória e residual, permitindo capturar melhor os efeitos de tamanho e forma molecular. Ainda assim, a ausência de uma descrição mais realista da fase vapor impede que o modelo alcance a mesma fidelidade das equações de estado cúbicas.

4.2.3. UNIFAC

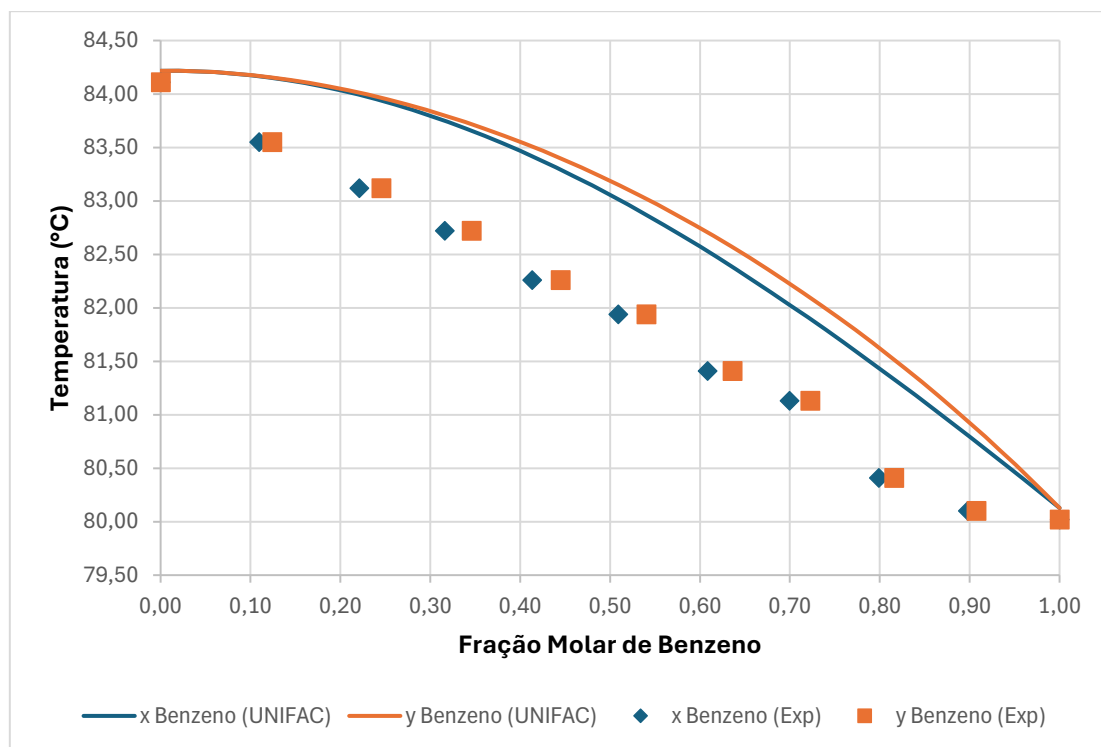
Os dados simulados pelo UNIFAC estão organizados na Tabela 5, enquanto as curvas correspondentes encontram-se na Figura 5.

Tabela 5: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo UNIFAC.

Temperatura (°C)	x Benzeno	y Benzeno	x Tiofeno	y Tiofeno
84,22	0,00	0,000	1,00	1,000
84,17	0,11	0,112	0,89	0,888
83,99	0,22	0,231	0,78	0,769
83,75	0,32	0,334	0,68	0,666
83,42	0,41	0,439	0,59	0,561
83,01	0,51	0,541	0,49	0,459
82,53	0,61	0,644	0,39	0,356
82,03	0,70	0,734	0,30	0,266
81,44	0,80	0,828	0,20	0,172
80,81	0,90	0,915	0,10	0,085
80,13	1,00	1,000	0,00	0,000

Fonte: Autoria Própria, 2025

Figura 5: Curvas T-x-y simuladas pelo modelo UNIFAC e comparação com os dados experimentais.



Fonte: Autoria Própria, 2025

O UNIFAC, extensão preditiva do UNIQUAC, evidenciou limitações mais severas. Por ser um modelo de contribuição de grupos funcionais, sua precisão depende da qualidade da parametrização disponível, e os grupos sulfurados aromáticos não estão bem representados nas bases originais. Essa deficiência compromete a capacidade do modelo de reproduzir adequadamente o comportamento do tiofeno. Além disso, no Aspen Plus a fase vapor é descrita

pela equação de estado Redlich–Kwong, que apresenta limitações conhecidas para sistemas aromáticos contendo heteroátomos. Como consequência, os desvios observados foram significativamente maiores, tanto em temperatura quanto em composição, afastando as curvas simuladas dos dados experimentais. Esses resultados confirmam que, sem ajustes específicos nos parâmetros de grupo, o UNIFAC não é adequado para representar o sistema benzeno–tiofeno.

4.2.4. Peng–Robinson

Os resultados simulados por PR são apresentados na Tabela 6, e suas curvas estão representadas na Figura 6.

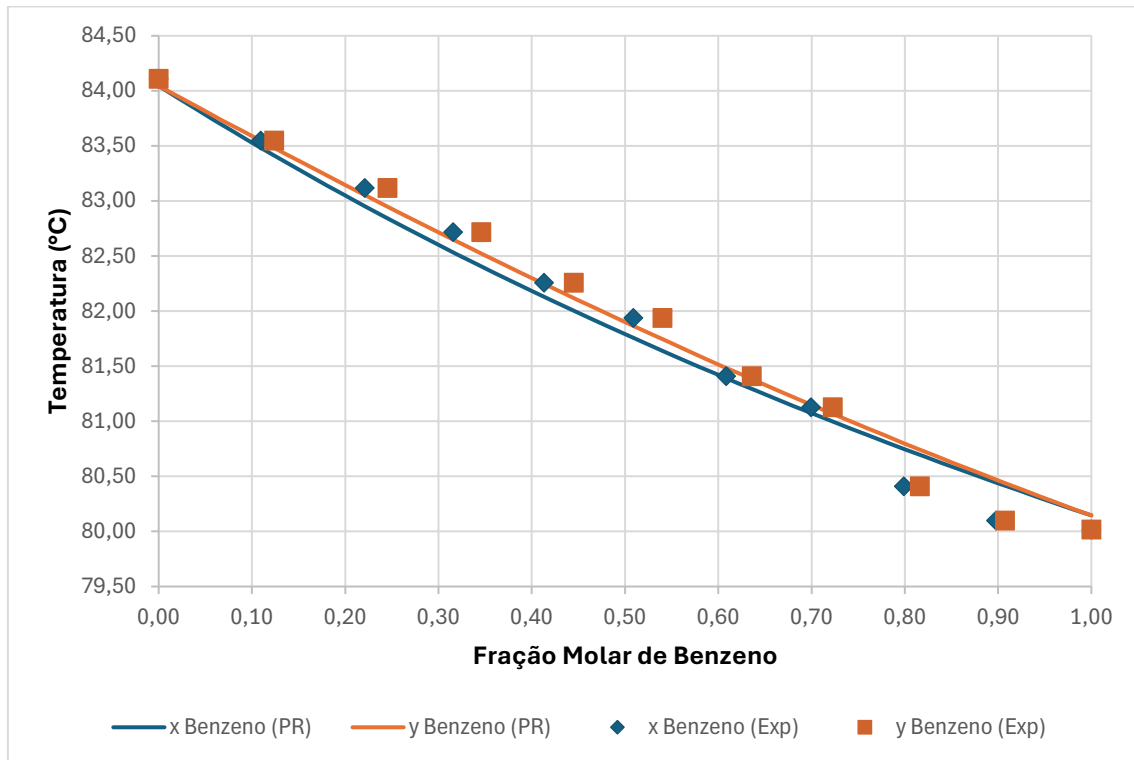
Tabela 6: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo Peng–Robinson.

Temperatura (°C)	x Benzeno	y Benzeno	x Tiofeno	y Tiofeno
84,04	0,00	0,000	1,00	1,000
83,48	0,11	0,124	0,89	0,876
82,95	0,22	0,244	0,78	0,756
82,53	0,32	0,343	0,68	0,657
82,13	0,41	0,442	0,59	0,558
81,76	0,51	0,537	0,49	0,463
81,39	0,61	0,634	0,39	0,366
81,07	0,70	0,721	0,30	0,279
80,75	0,80	0,814	0,20	0,186
80,44	0,90	0,906	0,10	0,094
80,15	1,00	1,000	0,00	0,000

Fonte: Autoria Própria, 2025

A equação de estado de Peng–Robinson, pertencente à abordagem ϕ/ϕ , apresentou excelente desempenho na representação da temperatura de equilíbrio, com desvios médios próximos às incertezas experimentais. Esse resultado está associado ao fato de que a mesma equação é aplicada às fases líquida e vapor, garantindo consistência interna e maior rigor termodinâmico. Embora os desvios em composição da fase vapor tenham sido ligeiramente maiores, ainda se mantiveram em níveis aceitáveis. O PR se destaca como o modelo mais robusto em termos de temperatura, sendo capaz de reproduzir com fidelidade o comportamento experimental ao longo de toda a faixa de composição.

Figura 6: Curvas T–x–y simuladas pelo modelo Peng–Robinson e comparação com os dados experimentais.



Fonte: Autoria Própria, 2025

4.2.5. Soave–Redlich–Kwong

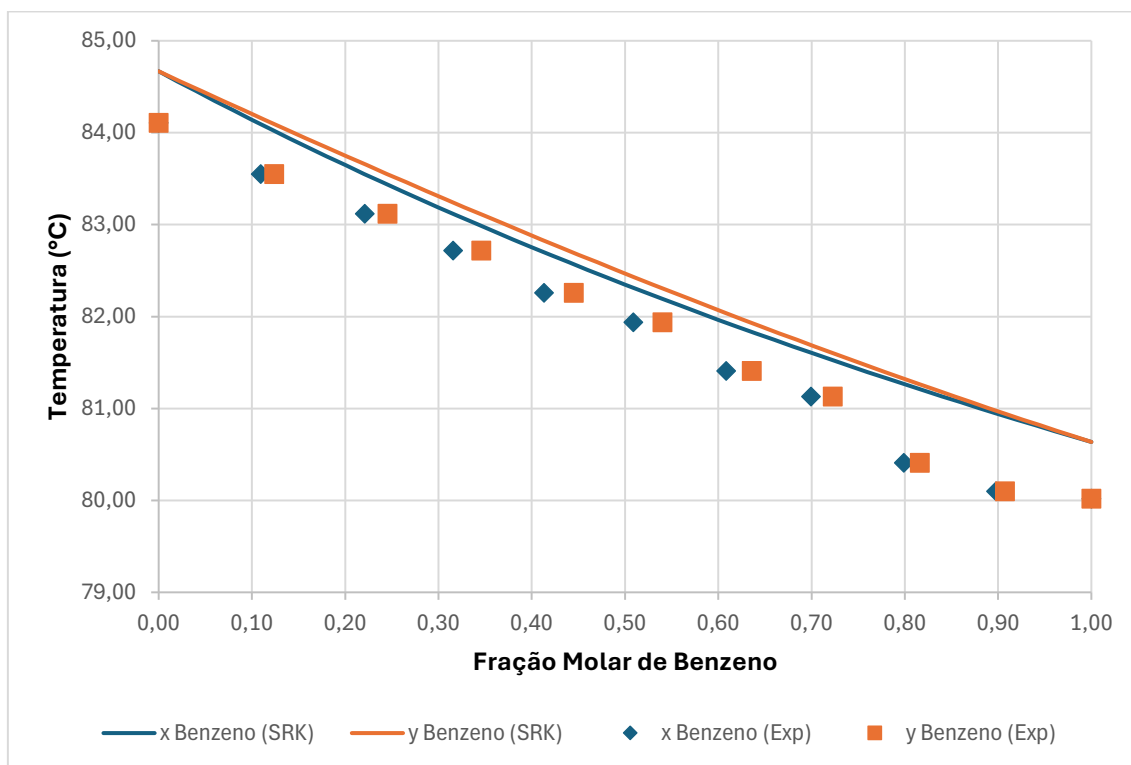
Os dados obtidos pelo SRK encontram-se na Tabela 7, e o gráfico correspondente é mostrado na Figura 7.

Tabela 7: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo Soave–Redlich–Kwong.

Temperatura (°C)	x Benzeno	y Benzeno	x Tiofeno	y Tiofeno
84,67	0,00	0,000	1,00	1,000
84,09	0,11	0,124	0,89	0,876
83,55	0,22	0,245	0,78	0,755
83,12	0,32	0,345	0,68	0,655
82,70	0,41	0,444	0,59	0,556
82,31	0,51	0,539	0,49	0,461
81,93	0,61	0,635	0,39	0,365
81,61	0,70	0,722	0,30	0,278
81,27	0,80	0,815	0,20	0,185
80,95	0,90	0,906	0,10	0,094
80,64	1,00	1,000	0,00	0,000

Fonte: Autoria Própria, 2025

Figura 7: Curvas T–x–y simuladas pelo modelo Soave–Redlich–Kwong e comparação com os dados experimentais.



Fonte: Autoria Própria, 2025

O SRK, também baseado na abordagem ϕ/ϕ , apresentou resultados muito próximos ao PR, mas com desempenho superior na fase vapor, reproduzindo com maior fidelidade as composições experimentais. A função $\alpha(T)$ utilizada pelo SRK parece capturar melhor o comportamento do tiofeno, ajustando de forma mais precisa a dependência da pressão de vapor com a temperatura. Apesar de apresentar pequenas limitações na previsão da temperatura, o modelo se mostrou mais adequado quando o foco está na descrição da fase vapor. Dessa forma, PR e SRK se complementam: enquanto o primeiro é mais consistente em temperatura, o segundo se destaca na representação das composições de equilíbrio da fase vapor.

4.2.6. Chao–Seader

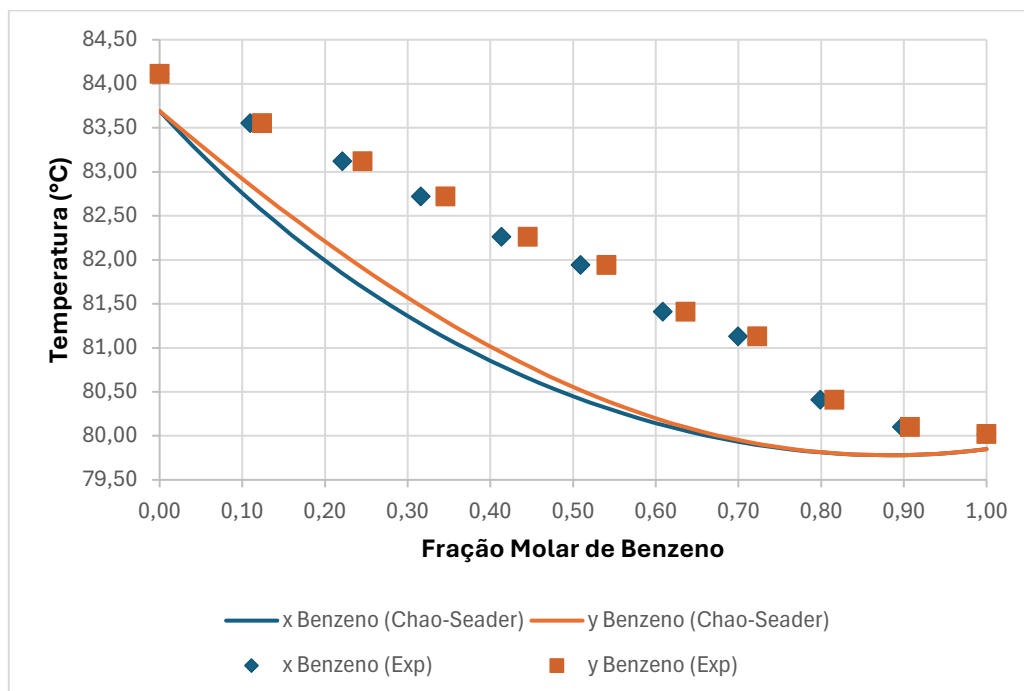
A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos com o método Chao–Seader, enquanto a Figura 8 exhibe suas curvas simuladas.

Tabela 8: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo Chao–Seader.

Temperatura (°C)	x Benzeno	y Benzeno	x Tiofeno	y Tiofeno
83,69	0,00	0,000	1,00	1,000
82,68	0,11	0,133	0,89	0,867
81,85	0,22	0,255	0,78	0,745
81,27	0,32	0,351	0,68	0,649
80,79	0,41	0,446	0,59	0,554
80,42	0,51	0,535	0,49	0,465
80,12	0,61	0,626	0,39	0,374
79,93	0,70	0,710	0,30	0,290
79,81	0,80	0,803	0,20	0,197
79,78	0,90	0,897	0,10	0,103
79,85	1,00	1,000	0,00	0,000

Fonte: Autoria Própria, 2025

Figura 8: Curvas T–x–y simuladas pelo modelo Chao–Seader e comparação com os dados experimentais.



Fonte: Autoria Própria, 2025

O modelo Chao–Seader, de natureza correlacional, apresentou desvios significativos em ambas as variáveis. Isso era esperado, já que se trata de um método desenvolvido para hidrocarbonetos leves e misturas típicas de refino, sem parametrização adequada para compostos sulfurados aromáticos. Além disso, no Aspen Plus a fase vapor é descrita pela equação de estado Redlich–

Kwong, que não é a mais apropriada para sistemas contendo heteroátomos. Como consequência, os resultados simulados se afastaram consideravelmente dos dados experimentais, tanto em temperatura quanto em composição, confirmando que o modelo não é adequado para representar o equilíbrio líquido-vapor do sistema benzeno–tiofeno.

4.2.7. Grayson–Streed

Os resultados do método Grayson–Streed estão na Tabela 9, e suas curvas encontram-se na Figura 9.

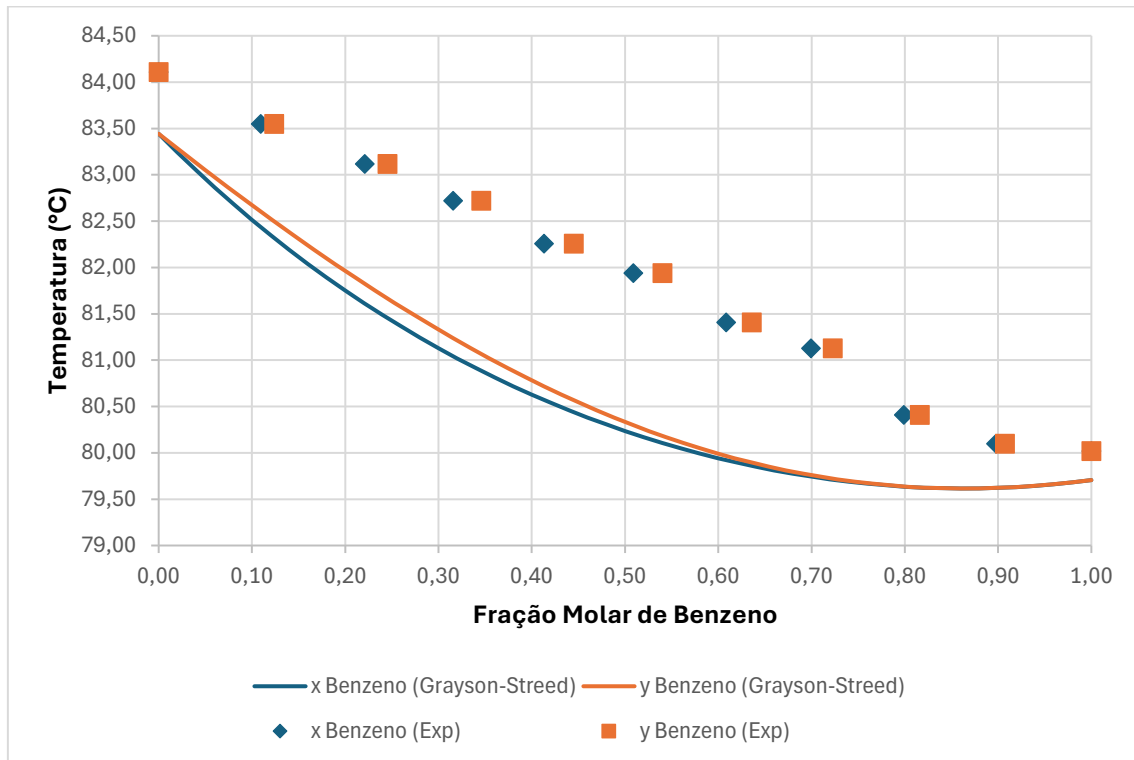
Tabela 9: Resultados simulados de temperatura e composição para o sistema benzeno-tiofeno utilizando o modelo Grayson–Streed.

Temperatura (°C)	x Benzeno	y Benzeno	x Tiofeno	y Tiofeno
83,44	0,00	0,000	1,00	1,000
82,44	0,11	0,132	0,89	0,868
81,61	0,22	0,254	0,78	0,746
81,04	0,32	0,350	0,68	0,650
80,57	0,41	0,444	0,59	0,556
80,21	0,51	0,534	0,49	0,466
79,92	0,61	0,625	0,39	0,375
79,74	0,70	0,709	0,30	0,291
79,64	0,80	0,802	0,20	0,198
79,62	0,90	0,897	0,10	0,103
79,71	1,00	1,000	0,00	0,000

Fonte: Autoria Própria, 2025

O Grayson–Streed, extensão do modelo Chao–Seader, também apresentou grandes desvios em relação aos dados experimentais. Embora tenha sido desenvolvido para melhorar a predição em sistemas de hidrocarbonetos pesados e misturas com hidrogênio, sua aplicação ao sistema benzeno–tiofeno mostrou-se inadequada. Os resultados confirmam que métodos correlacionais, apesar de úteis em contextos industriais específicos, não são recomendados para misturas aromáticas contendo enxofre, pois não conseguem capturar as particularidades das interações moleculares envolvidas.

Figura 9: Curvas T–x–y simuladas pelo modelo Grayson–Streed e comparação com os dados experimentais.



Fonte: Autoria Própria, 2025

4.3. ANÁLISE DOS ERROS

Além da análise qualitativa das curvas T–x–y, foi realizada uma avaliação quantitativa do desempenho dos modelos termodinâmicos por meio do cálculo dos desvios quadráticos médios (RMSD). Essa métrica permite quantificar a proximidade entre os valores simulados e os dados experimentais, fornecendo uma medida global do ajuste de cada modelo. Para garantir compatibilidade, os valores de composição líquida (x) foram previamente ajustados por regressão, de modo que cada ponto simulado correspondesse exatamente às composições experimentais disponíveis.

Os resultados obtidos estão organizados na Tabela 10, que apresenta separadamente os desvios em temperatura (T) e em composição da fase vapor (y):

Tabela 10: Valores de RMSD em T e y para os modelos termodinâmicos avaliados

Modelo	RMSD y	RMSD T (°C)
NRTL	0,0032	0,3448
UNIQUAC	0,0017	0,2364
UNIFAC	0,0090	0,8707
Peng–Robinson	0,0019	0,1845
SRK	0,0009	0,5729
Chao–Seader	0,0083	1,0735
Grayson–Streed	0,0086	1,2690

Fonte: Autoria Própria, 2025

Considerando-se as incertezas experimentais reportadas por Dai et al. (2015) — $\pm 0,08$ °C para temperatura e aproximadamente $\pm 0,0007$ para a composição do vapor — observa-se que alguns modelos apresentam RMSD da mesma ordem de grandeza da incerteza experimental. Isso indica que parte dos desvios pode não ser estatisticamente significativa, especialmente nos casos de Peng–Robinson para temperatura e SRK para composição do vapor.

A análise dos valores evidencia diferenças marcantes entre os modelos. O Peng–Robinson apresentou o menor desvio em temperatura, confirmando sua boa aderência ao sistema estudado e destacando-se como a equação de estado mais consistente para a previsão da variável térmica. Já o SRK obteve o melhor desempenho em termos de composição da fase vapor, reproduzindo com maior fidelidade a distribuição experimental de y. Essa diferença entre PR e SRK reflete as particularidades das funções de correção de temperatura ($\alpha(T)$) utilizadas em cada equação de estado, que influenciam diretamente a previsão das pressões de vapor e, conseqüentemente, das composições de equilíbrio.

O UNIQUAC também apresentou resultados satisfatórios, com desempenho sólido em ambas as variáveis, ainda que inferior ao SRK em relação à fase vapor. Esse equilíbrio decorre da sua formulação, que combina contribuições combinatória e residual para descrever a energia livre de excesso, permitindo capturar efeitos de tamanho e forma molecular. No entanto, a hipótese de gás ideal na fase vapor limita sua precisão em temperatura.

Em contrapartida, os modelos correlacionais Chao–Seader e Grayson–Streed mostraram os maiores desvios, tanto em T quanto em y. Esses resultados reforçam suas limitações para sistemas contendo heteroátomos aromáticos e

confirmam que não são adequados para representar o equilíbrio líquido-vapor do benzeno–tiofeno. O UNIFAC, apesar de ser um método preditivo amplamente utilizado, apresentou erros elevados em ambas as variáveis, evidenciando a dificuldade de representar compostos sulfurados apenas por contribuição de grupos funcionais.

De forma geral, os resultados quantitativos complementam a análise qualitativa das curvas $T-x-y$ e permitem concluir que o Peng–Robinson foi o modelo mais consistente em termos de temperatura, enquanto o SRK se destacou na representação da fase vapor. O UNIQUAC aparece como uma alternativa equilibrada, capaz de fornecer resultados competitivos, mas sem se destacar em nenhuma variável específica. Já os demais modelos confirmaram suas limitações, seja pela simplificação excessiva da fase vapor (NRTL e UNIQUAC), pela parametrização insuficiente de grupos funcionais (UNIFAC) ou pela natureza empírica das correlações (Chao–Seader e Grayson–Streed).

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A análise dos diferentes modelos termodinâmicos para o equilíbrio líquido-vapor do sistema benzeno–tiofeno evidenciou desempenhos bastante distintos, refletindo diretamente as hipóteses de cálculo e limitações de cada abordagem. Os valores de RMSD apresentados na Tabela 10 foram decisivos para embasar as conclusões. O modelo Peng–Robinson destacou-se como o mais consistente em termos de temperatura, com RMSD de apenas 0,1845 °C, inferior às incertezas experimentais, o que confirma sua robustez na previsão da variável térmica. Já o SRK foi o modelo que melhor representou a fase vapor, com RMSD em composição de apenas 0,0009, reproduzindo com elevada fidelidade a distribuição experimental de y . O UNIQUAC apresentou desempenho equilibrado, com RMSD de 0,2364 °C em temperatura e 0,0017 em composição, valores que, embora superiores aos obtidos pelas equações de estado cúbicas, ainda se mantêm em patamar competitivo. O NRTL, por sua vez, mostrou RMSD de 0,3448 °C em temperatura e 0,0032 em composição, confirmando que sua hipótese de gás ideal na fase vapor compromete a precisão, especialmente na variável térmica.

Em contrapartida, os modelos correlacionais Chao–Seader e Grayson–Streed apresentaram os maiores desvios, com RMSD em temperatura de 1,0735 °C e 1,2690 °C, respectivamente, e erros em composição superiores a 0,008, o que reforça suas limitações para sistemas contendo heteroátomos aromáticos. O UNIFAC, apesar de seu caráter preditivo, apresentou RMSD de 0,8707 °C em temperatura e 0,0090 em composição, evidenciando a dificuldade de representar adequadamente compostos sulfurados apenas por contribuição de grupos funcionais.

Dessa forma, conclui-se que os modelos mais adequados para representar o sistema benzeno–tiofeno foram o Peng–Robinson, pela consistência em temperatura, e o SRK, pela precisão na fase vapor. O UNIQUAC aparece como uma alternativa intermediária, capaz de fornecer resultados equilibrados, mas sem se destacar em nenhuma variável específica. Essa análise evidencia a importância de combinar avaliação qualitativa e quantitativa para selecionar o modelo mais apropriado em estudos de equilíbrio líquido-vapor.

Quanto às perspectivas futuras, a introdução de um terceiro componente na mistura surge como um caminho natural para ampliar a compreensão do sistema. A presença de um solvente como a dimetilformamida (DMF) tende a modificar significativamente os coeficientes de atividade dos componentes, promovendo a separação e contornando a baixa diferença de volatilidade observada no binário. A avaliação do sistema ternário benzeno–tiofeno–DMF representa, portanto, um passo relevante, com potencial para aplicações industriais concretas. Além disso, a investigação de ajustes nos parâmetros binários das equações de estado pode reduzir ainda mais os desvios observados, aumentando a aplicabilidade dos modelos em sistemas contendo compostos sulfurados. Também é pertinente considerar o uso de solventes alternativos, como líquidos iônicos ou agentes de arraste, e comparar os resultados obtidos com diferentes simuladores comerciais, de modo a verificar a consistência das implementações. Finalmente, explorar técnicas de intensificação de processos, como destilação com membranas ou colunas híbridas, pode abrir novas perspectivas para superar as limitações da separação convencional e tornar o processo mais eficiente e sustentável.

6. REFERÊNCIAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116–128, jan. 1975.

CHAO, K. C.; SEADER, J. D. A general correlation of vapor-liquid equilibria in hydrocarbon mixtures. **AIChE Journal**, v. 7, n. 4, p. 598–605, dez. 1961.

DAI, C. et al. Separation of benzene and thiophene with a mixture of N - methyl-2-pyrrolidinone (NMP) and ionic liquid as the entrainer. **Fluid Phase Equilibria**, v. 388, p. 142–150, fev. 2015.

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

FRANCK, H.-G.; STADELHOFFER, J. W. **Industrial Aromatic Chemistry: Raw Materials · Processes · Products**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E.; KAISER, M. J. **Petroleum refining: technology and economics**. 5. ed ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2007.

Vapor liquid equilibrium data collection. 1: Aqueous-organic systems: [Hauptbd.]. Em: Chemistry data series. 3. print., 2. ed ed. Frankfurt am Main: DECHEMA, 1991.

GRAYSON, H. G.; STREED, C. W. Paper 20-PO7, Sixth World Petroleum Conference, Frankfurt, June 1963.

HERINGTON, E. F. G.; MARTIN, J. F. Vapour pressures of pyridine and its homologues. **Transactions of the Faraday Society**, v. 49, p. 154, 1953.

KISTER, H. Z. **Distillation design**. New York: McGraw-Hill, 1992.

MONTGOMERY, D. C. **Applied statistics and probability for engineers**. 5th ed ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2011.

LINSTROM, P. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69**. National Institute of Standards and Technology, , 1997.

Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 18 nov. 2025

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, fev. 1976.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **Properties of Gases and Liquids, Fifth Edition**. Fifth edition ed. New York, N.Y: McGraw-Hill Education, 2020.

PRAUSNITZ, J. M. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3rd ed ed. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall PTR, 1999.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, jan. 1968.

SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**. 3rd ed ed. New York Weinheim: Wiley, 1999.

SMITH, J. M. et al. **Introducao a termodinamica da engenharia quimica**. 5. ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, jun. 1972.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catalysis Today**, v. 86, n. 1–4, p. 211–263, nov. 2003.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 0. ed. [s.l.] CRC Press, 2014.