

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

**CORRELAÇÃO SIMULTÂNEA DE IDAC, VLE E LLE COM O  
MODELO F-SAC**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**LUIZ FELIPE KUSLER POSSANI**

**PORTO ALEGRE, RS  
2014**



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

## **CORRELAÇÃO SIMULTÂNEA DE IDAC, VLE E LLE COM O MODELO F-SAC**

**LUIZ FELIPE KUSLER POSSANI**

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

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

**Orientador:**  
**Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.**

**PORTO ALEGRE, RS**  
**2014**

Possani, Luiz Felipe K.

Correlação simultânea de IDAC, VLE e LLE com o modelo F-SAC / Luiz Felipe Kusler Possani. -- 2014. 103 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2014.

1.Coefficiente de Atividade. 2.COSMO. 3.UNIFAC. 4.IDAC. 5.VLE. 6.LLE. I. Soares, Rafael de P., orient. II. Título.

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 *Correlação simultânea de IDAC, VLE e LLE com o modelo F-SAC*, elaborada por Luiz Felipe Kusler Possani como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Marcelo Farenzena, D.Sc.

---

Prof. Marcio Schwaab, D.Sc.

---

Prof. Pedro Rafael Bolognese Fernandes, D.Eng.



*Where does the progress go? Do we know what should be done next? Even if we knew what should be done next, obviously we do not know how to do it properly. Otherwise we had already done it.*

*[...]*

*It is our understanding that conditions in larger systems are the consequences of conditions in the underlying system. "In principle" we could calculate  $p\sigma T$  properties and phase equilibria starting with our knowledge on the elementary particles and the 4 forces. But only in principle.*

*KNAPP, H. Physical properties in process design - past, present and future.  
Fluid Phase Equilib., v. 29, p. 1–21, 1986*



# Agradecimentos

Eu gostaria de agradecer a minha família, que tem me apoiado desde sempre; ao professor Rafael de Pelegrini Soares, pela dedicação e orientação; e a todos os colegas do mezanino do DEQUI, pelas conversas e risadas.



# Resumo

Neste trabalho, o modelo F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*) foi revisado e estendido de modo a representar, simultaneamente, coeficiente de atividade à diluição infinita (IDAC), equilíbrio líquido-líquido (LLE) e equilíbrio líquido-vapor (VLE), em amplos intervalos de temperatura. Originalmente, o modelo F-SAC foi calibrado essencialmente com dados experimentais de IDAC para diversas misturas. Investigou-se, portanto, a possibilidade de o modelo levar também em consideração sistemas que apresentem LLE. Para a presente investigação, dois conjuntos de misturas industrialmente interessantes foram selecionados: hidrocarbonetos (alcanos, cicloalcanos, alcenos, cicloalcenos e compostos aromáticos) + n-formilmorfolina (NFM) e hidrocarbonetos + água. Foram propostas duas modificações na equação que calcula a energia de interação entre os grupos: (i) inspirado pelo comportamento típico observado na expansão isobárica de líquidos, um novo parâmetro foi proposto de modo a diminuir o (pequeno) erro sistemático do modelo com a temperatura no termo sem associação; (ii) em misturas associativas, utilizou-se uma equação similar para representar a dependência da energia de ligação de hidrogênio entre dois segmentos com a temperatura. Na estimação de parâmetros do modelo foram utilizados 1130 pontos experimentais de LLE, para 105 sistemas binários e 16 ternários, juntamente com um 815 dados experimentais de IDAC, resultando numa nova tabela de parâmetros. Ao total, foram estimados 42 parâmetros dos grupos e subgrupos. Os resultados do F-SAC foram comparados, quando possível, com diferentes versões do UNIFAC encontradas na literatura. O modelo proposto foi capaz de correlacionar a maior parte dos dados de IDAC e LLE utilizados. Para os dados de IDAC, foram observados desvios médios absolutos de 0,139 e 0,608 unidades de  $\ln$  para o F-SAC e o UNIFAC(PSRK), respectivamente. Para os dados de LLE, foram observados desvios semelhantes. Finalmente, o F-SAC foi utilizado para representar dados de VLE para os sistemas de compostos aromáticos + NFM. Observou-se desvios médios relativos de 0,038 e 0,082 no cálculo da pressão de bolha utilizando-se o F-SAC e o UNIFAC(PSRK), respectivamente. Estes resultados comprovam a boa capacidade preditiva do modelo, uma vez que nenhum dado de VLE foi utilizado nas estimações. Conclui-se, desta forma, que o modelo F-SAC pode ser usado para representar, simultaneamente, IDAC, LLE e VLE de misturas com e sem ligação de hidrogênio, utilizando um único conjunto de parâmetros.

**Palavras-chave:** 1.Coefficiente de Atividade. 2.COSMO. 3.UNIFAC. 4.IDAC. 5.VLE. 6.LLE.



# Abstract

In this work, the F-SAC model (*Functional -Segment Activity Coefficient*) has been revised and extended in order to simultaneously represent activity coefficient at infinite dilution (IDAC), liquid-liquid equilibrium (LLE) and vapor-liquid equilibrium (VLE), in a wide range of temperature. Originally, the F-SAC model was calibrated essentially with IDAC experimental data for several mixtures. In the present work, the possibility of also taking into account LLE was investigated. For this study, two sets of industrially interesting mixtures were selected : hydrocarbons (alkanes, cycloalkanes, alkenes, cycloalkenes and aromatics) + n-formylmorpholine (NFM) and hydrocarbons + water. Modifications were suggested in the equation that computes the interaction energy for each contact between two segments: (i) inspired by the typical behavior observed in the isobaric expansion of liquids, a new parameter has been proposed in order to reduce the (small) systematic error with the temperature for non-associating systems; (ii) for associating mixtures, a similar equation was proposed to represent the temperature dependence of the hydrogen bond energy between two segments. In the parameterization of the model, 1130 LLE experimental points were used, for 105 binary and 16 ternary systems, along with 815 IDAC experimental points, resulting in a new parameter table. A total of 42 parameters for groups and subgroups were calibrated. The F-SAC results were compared, whenever possible, with different versions of the UNIFAC model, freely available in the literature. The proposed model was able to correlate most of the IDAC and LLE data. For IDAC data, absolute average deviations were 0.139 and 0.608 ln units using F-SAC and UNIFAC(PSRK), respectively. Similar deviations were observed for LLE data. Finally, F-SAC was used to represent VLE data for aromatics + NFM systems. The absolute relative deviations were 0.038 and 0.082 in the bubble pressure calculations for F-SAC and UNIFAC(PSRK), respectively. The VLE results indicate a strong predictive ability of the suggested model, since no VLE data was used in the parameter estimation procedure. The results also indicate that the F-SAC model can be used to represent, simultaneously, IDAC, LLE and VLE for associating and non-associating mixtures, with a single set of parameters.

**Key-words:** 1.Activity Coefficient. 2.COSMO. 3.UNIFAC. 4.IDAC. 5.VLE. 6.LLE.



# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xvii</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xxi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação e Objetivos . . . . .	1
1.2 Estrutura do Trabalho . . . . .	5
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>7</b>
2.1 Relações Clássicas e Definições . . . . .	7
2.2 Coeficiente de Atividade e o Equilíbrio de Fases . . . . .	9
2.3 Modelos Preditivos de Coeficiente de Atividade . . . . .	15
2.3.1 UNIFAC e Variantes . . . . .	15
2.3.2 Modelos do Tipo COSMO-RS . . . . .	20
2.3.3 <i>Functional Segment Activity Coefficient: F-SAC</i> . . . . .	22
2.4 Estimação de Parâmetros . . . . .	26
2.5 Dados Experimentais . . . . .	29
<b>3 Metodologia</b>	<b>33</b>
3.1 F-SAC: Modificação e Extensão . . . . .	33
3.1.1 Modificação: Misturas sem Associação . . . . .	34
3.1.2 Modificação: Misturas com Associação . . . . .	35
3.1.3 Extensão: Novos Grupos e Subgrupos . . . . .	36
3.2 Estimação de Parâmetros . . . . .	39
<b>4 Resultados e Discussão</b>	<b>45</b>
4.1 Resultados de IDAC . . . . .	46
4.2 Resultados de LLE: Hidrocarbonetos + NFM . . . . .	50
4.3 Resultados de LLE: Hidrocarbonetos + Água . . . . .	53
4.3.1 Resultados de LLE para Alcanos Lineares com mais de 12 Carbonos	59
4.4 Predições de VLE . . . . .	61
<b>5 Conclusões</b>	<b>63</b>
5.1 Conclusões . . . . .	63
5.2 Trabalhos Futuros . . . . .	64

5.3 Principais Publicações . . . . .	65
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>67</b>
<b>A Equacionamento do modelo F-SAC</b>	<b>73</b>
<b>B Dados experimentais: hidrocarboneto + água</b>	<b>77</b>

# Lista de Figuras

Figura 2.1	Fluxograma do método tipo Rachford-Rice utilizado neste trabalho para a solução de problemas LLE. . . . .	13
Figura 2.2	Representação do $\Delta g^M/RT$ contra a composição para a mistura n-butanol + água, a 298 K, calculada com o modelo F-SAC com parâmetros de Soares et al. (2013). . . . .	14
Figura 2.3	Contato entre duas moléculas de acordo com o princípio do modelo COSMO-RS. . . . .	21
Figura 2.4	Perfil $\sigma$ para as moléculas de Benzeno e Acetona, calculados conforme descrito em Gerber e Soares (2012). . . . .	21
Figura 2.5	Perfil $\sigma$ para o benzeno calculado com COSMO e ajustada para o F-SAC. . . . .	24
Figura 2.6	Representação COSMO para acetona, clorofórmio e etanol. . . . .	26
Figura 3.1	Desvios para o IDAC em função da temperatura utilizando o F-SAC. A linha sólida representa um ajuste linear. Fonte: Soares e Gerber (2013). . . . .	34
Figura 3.2	Solubilidade mútua de dois sistemas alceno/água (S1) e água/alceno (S2) utilizando o modelo F-SAC original. Adaptado da fonte: Soares et al. (2013). . . . .	36
Figura 3.3	Molécula de NFM e sua representação COSMO. . . . .	37
Figura 3.4	Representação COSMO e respectivos ângulos de ligação entre 3 carbonos vizinhos no ciclo para 4 cicloalcanos. . . . .	38
Figura 3.5	Tela inicial do F-SAC <i>Optimizer</i> . . . . .	43
Figura 4.1	Logaritmo natural do IDAC experimental <i>versus</i> o logaritmo natural do IDAC calculado para misturas de hidrocarbonetos usando (a) 505 pontos experimentais para F-SAC*; 499 pontos para (b) UNIFAC (PSRK) e (c) UNIFAC (Do). . . . .	47
Figura 4.2	Logaritmo natural do IDAC experimental <i>versus</i> o logaritmo natural do IDAC calculado para 165 pontos experimentais de hidrocarbonetos com NFM usando (a) F-SAC* e (b) UNIFAC (PSRK); (c) 107 pontos para UNIFAC-LLE-NFM; e (d) 91 pontos para UNIFAC-VLE-NFM. . . . .	48

Figura 4.3	Logaritmo natural do IDAC experimental <i>versus</i> o logaritmo natural do IDAC calculado para sistemas de hidrocarbonetos com água usando a) 143 pontos experimentais para F-SAC*; 138 pontos para b) UNIFAC (PSRK) e c) UNIFAC (Do); e d) 107 pontos para UNIFAC-LLE. . . . .	49
Figura 4.4	Resultados de LLE dos modelos F-SAC*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-LLE-NFM para algumas misturas binárias de hidrocarbonetos + NFM. Referências na Tabela 4.4. . . . .	52
Figura 4.5	Resultados de LLE dos modelos F-SAC*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-LLE-NFM para algumas misturas ternárias de hidrocarbonetos + NFM. Referências na Tabela 4.5. . . . .	53
Figura 4.6	Logaritmo natural das frações molares experimentais e calculadas nas fases orgânica e aquosas de sistemas de alcanos e cicloalcanos + água usando 253 pontos experimentais para a) F-SAC*; b) UNIFAC(PSRK); e c) 198 pontos para UNIFAC-LLE. . . . .	55
Figura 4.7	Logaritmo natural das frações molares experimentais e calculadas nas fases orgânica e aquosas de sistemas de alcenos, cicloalcenos e aromáticos + água usando a) 317 pontos experimentais para o F-SAC*; b) 342 pontos para o UNIFAC(PSRK); e c) 333 pontos para o UNIFAC-LLE. . . . .	56
Figura 4.8	Resultados do F-SAC*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-LLE-NFM LLE para algumas misturas selecionadas de hidrocarbonetos + água. Referências na Tabela B.1. . . . .	57
Figura 4.9	Resultados do F-SAC*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-LLE-NFM LLE para algumas misturas selecionadas de hidrocarbonetos + água. Referências na Tabela B.1. . . . .	58
Figura 4.10	Logaritmo das solubilidades experimentais e calculadas para alcanos lineares em água contra o número de carbonos das respectivas moléculas, a 298 K. . . . .	59
Figura 4.11	Áreas COSMO para dois n-alcanos na forma <i>hairpin</i> . . . . .	60
Figura 4.12	Resultados de VLE para hidrocarboneto + NFM com o F-SAC*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-VLE-NFM . . . . .	61

# Lista de Tabelas

Tabela 4.1	Parâmetros do F-SAC* estimados neste trabalho. . . . .	46
Tabela 4.2	Parâmetros de interação binária para ligações de hidrogênio, estimados neste trabalho. . . . .	46
Tabela 4.3	$AAD_{IDAC}$ para os sistemas estudados. . . . .	50
Tabela 4.4	$AAD_{LLE}$ para os dados experimentais testados neste trabalho (comp. + NFM) usando o F-SAC*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-LLE-NFM. . . . .	51
Tabela 4.5	$AAD_{LLE}$ para as misturas ternárias estudadas neste trabalho (comp. 1 + comp. 2 + NFM) usando o F-SAC* e UNIFAC (PSRK). . . . .	51
Tabela 4.6	Desvios de VLE para hidrocarboneto + NFM com F-SAC*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-VLE-NFM. . . . .	62
Tabela B.1	Todos os sistemas hidrocarboneto + água estudados. . . . .	77



# Lista de Símbolos

$\hat{f}_i$	Fugacidade da espécie $i$ em uma mistura	Pa
$\bar{G}_i$	Energia de Gibbs parcial molar da espécie $i$	J/mol
$a_i$	Atividade para um componente $i$	–
$cp$	Capacidade térmica	J/mol
$E^{\text{HB}}$	Parâmetro empírico de interação binária entre os grupos $m$ e $n$	kJ/mol
$f_i$	Fugacidade da espécie $i$ pura	Pa
$g$	Energia de Gibbs	J/mol
$h$	Entalpia	J/mol
$n^{\text{T}}$	Número total de mols	mol
$n_i$	Número de mols da espécie $i$	mol
$P$	Pressão	Pa
$p(\sigma)$	Perfil $\sigma$ de um conjunto de moléculas	–
$p_i(\sigma)$	Perfil $\sigma$ da molécula $i$	–
$p_k(\sigma)$	Perfil $\sigma$ do grupo funcional $k$	–
$P_i^{\text{sat}}$	Pressão de saturação da espécie $i$	Pa
$Q_k$	Área superficial de van der Waals do subgrupo $k$	m <sup>2</sup>
$Q_k^+$	Área absoluta do grupo funcional $k$ com carga positiva	m <sup>2</sup>
$Q_k^-$	Área absoluta do grupo funcional $k$ com carga negativa	m <sup>2</sup>
$Q_k^\circ$	Área neutra absoluta do grupo funcional $k$	m <sup>2</sup>
$R$	Constante dos gases	8,314 J/mol/K
$R_k$	Volume de van der Waals do subgrupo $k$	m <sup>3</sup>

$T$	Temperatura absoluta	K
$v$	Fração da alimentação na fase menos densa ou vapor	–
$w$	Peso	–
$w_{ijk}$	Peso para um componente $i$ , numa fase $j$ , para a linha de amarração $k$	–
$x_i$	Fração molar da espécie $i$ na fase líquida	–
$y_i$	Fração molar da espécie $i$ na fase vapor	–
$z_i$	Fração mássica da espécie $i$ na alimentação	–

### Letras Gregas

$\alpha, \beta$	Fases quaisquer	
$\alpha'$	Constante de desajuste de carga	35 750 kJ Å <sup>4</sup> /mol e <sup>2</sup>
$\beta_{m,n}^{\text{HB}}$	Parâmetro empírico de interação binária entre os grupos $m$ e $n$	K <sup>-1</sup>
$\beta_k$	Parâmetro empírico para o grupo $k$	K <sup>-1</sup>
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade da espécie $i$	–
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidade da espécie $i$ em uma mistura	–
$\mu_i$	Potencial químico da espécie $i$	J/mol
$\nu_k^{(i)}$	Número de vezes que o subgrupo $k$ aparece na molécula $i$	–
$\sigma$	Densidade de carga efetiva da superfície	e/m <sup>2</sup>
$\sigma_k^+$	Densidade de carga do segmento positivo do grupo funcional $k$	e/m <sup>2</sup>
$\sigma_k^-$	Densidade de carga do segmento negativo do grupo funcional $k$	e/m <sup>2</sup>

### Sobrescritos

o	Referência
$\infty$	Diluição infinita
az	Azeotropia
calc	Calculado
comb	Contribuição combinatorial
E	Propriedade em excesso

exp	Experimental
GI	Propriedade de um gás ideal
ID	Propriedade de uma solução ideal
M	Propriedade de mistura
res	Contribuição residual

### **Siglas**

AAD	Desvios experimentais ( <i>Absolute Average Deviation</i> )
COSMO	<i>COnductor-like Screening MOdel</i>
COSMO-RS	<i>COnductor-like Screening MOdel for Realistic Solvation</i>
COSMO-SAC	<i>COnductor-like Screening MOdel Segment Activity Coefficient</i>
F-SAC	<i>Functional Segment Activity Coefficient</i>
FO	Função objetivo
IDAC	Coeficiente de atividade à diluição infinita ( <i>Infinite Dilution Activity Coefficient</i> )
LLE	Equilíbrio líquido-líquido ( <i>Liquid-Liquid Equilibria</i> )
NFM	N-formilmorfolina
NP	Número de pontos experimentais
UNIFAC	<i>UNIversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients</i>
VLE	Equilíbrio líquido-vapor ( <i>Vapor-Liquid Equilibria</i> )



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação e Objetivos

Operações unitárias que envolvem equilíbrio de fases são muito comuns na indústria química. Dentre elas, pode-se citar a destilação (e suas variações) e a extração (líquido-líquido, sólido-líquido, etc). Para projetar tais equipamentos, os simuladores de processo são ferramentas úteis para os engenheiros, pois permitem a simulação, avaliação e otimização de determinados equipamentos ou unidades industriais.

Os simuladores de processo resolvem, em última análise, um conjunto de equações. Em simulações estáticas, apenas equações algébricas e/ou diferenciais ordinárias (em modelos a parâmetros distribuídos) são envolvidas; no caso dinâmico, equações diferenciais (ordinárias ou parciais) também são envolvidas. Estas equações surgem dos balanços de massa, energia e quantidade de movimento, equações constitutivas e modelos termodinâmicos.

Os modelos termodinâmicos são utilizados para relacionar o comportamento das substâncias, puras ou nas misturas em função de seu *estado*<sup>1</sup>. Portanto, a concepção de um processo químico, frequentemente, demanda dos engenheiros projetistas o cálculo ou estimativa das propriedades termodinâmicas e do equilíbrio de fases (FREDENSLUND et al., 1975).

---

<sup>1</sup>O estado termodinâmico caracteriza inequivocamente o sistema, para o qual as variáveis (de estado) não mudam no tempo, o que caracteriza o *equilíbrio termodinâmico* (SMITH et al., 2007, p. 21–22).

Algumas das abordagens mais usuais<sup>2</sup> fazem uso da quantidade conhecida como coeficiente de atividade da fase líquida. Quando estas abordagens são utilizadas, o projeto de muitos equipamentos depende fundamentalmente da existência de um modelo adequado que possa calcular o coeficiente de atividade de cada uma das substâncias que formam a mistura.

Os modelos termodinâmicos utilizados no cálculo do equilíbrio de fases geralmente são divididos em duas categorias: equações de estado, que relacionam as propriedades de estado entre si; modelos de energia de Gibbs em excesso, também conhecidos como equações de coeficiente de atividade. De acordo com a termodinâmica clássica, o coeficiente de atividade é geralmente utilizado para medir o desvio do comportamento de misturas reais com relação ao comportamento ideal.

Por definição, o coeficiente de atividade de uma mistura ideal é igual a um, sendo também unitário quando se tratar de uma substância pura<sup>3</sup>. Deste modo, torna-se interessante o estudo de modelos que possam calcular esta grandeza para uma determinada mistura. Classicamente, o coeficiente de atividade é utilizado para mensurar os desvios na fase líquida em baixas pressões, pois nestas condições os efeitos da pressão geralmente são irrelevantes para a fase líquida e a fase vapor pode ser modelada como um gás ideal. No caso de altas pressões, o efeito da pressão não pode mais ser ignorado nem mesmo na fase líquida, sendo necessário o uso de uma equação de estado. Neste caso, modelos de coeficiente de atividade ainda são úteis, podendo ser combinados a uma equação de estado através de regras de misturas.

De maneira geral, os modelos de coeficiente de atividade podem ser preditivos ou não-preditivos. Os não-preditivos são diretamente dependentes de dados experimentais, devendo ser utilizados apenas para interpolação de dados. Estes modelos podem ser totalmente empíricos, por exemplo Margules (dois ou três sufixos), ou apresentar alguma fundamentação teórica, como Van Laar, Wilson, NRTL e UNIQUAC. Este último serviu, inclusive, como base para o desenvolvimento do modelo preditivo denominado UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1975), sendo introduzido, para este, o

---

<sup>2</sup> O equilíbrio de fases poderia ser calculado diretamente utilizando equações de estado, porém em muitos casos é mais conveniente a utilização de modelos para o coeficiente de atividade.

<sup>3</sup> Em alguns casos a diluição infinita é utilizada como referência para um comportamento ideal, onde a interação mútua entre as moléculas de soluto pode ser ignorada. Por exemplo, na teoria limite de *Debye-Hückel*, aplicada a soluções contendo eletrólitos.

conceito de contribuição de grupos.

É esperado que, quanto melhor a fundamentação teórica de um modelo, menor a sua dependência de dados experimentais e melhor a sua capacidade de extrapolação para misturas cujos dados experimentais não tenham sido utilizados na estimação dos parâmetros do modelo. Quando um modelo de coeficiente de atividade tem a capacidade de ser extrapolado para misturas não incluídas no seu ajuste este é dito preditivo. Dentre os modelos preditivos de coeficiente de atividade, pelo menos para fins de engenharia, o modelo UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) e suas variantes têm sido os mais bem sucedidos (GREENSEMANN; GMEHLING, 2005; XUE et al., 2012). Desde a sua publicação por Fredenslund et al. (1975), várias revisões e extensões foram propostas na literatura.

O UNIFAC é baseado na ideia de contribuição de grupos, ou seja, cada molécula é considerada como formada por diferentes grupos e os coeficientes de atividade consideram as interações entre os grupos. Assim, os principais parâmetros dos modelos tipo UNIFAC estão relacionados com as energias de interação entre pares de grupos. Com isso, para cada novo grupo adicionado, é necessário estimar os parâmetros de interação com todos os outros grupos existentes. Desta forma, a adição de um novo grupo no UNIFAC representa um crescimento quadrático no número de parâmetros e, conseqüentemente, demanda uma quantidade maior de dados experimentais.

Outra limitação largamente reconhecida dos modelos do tipo UNIFAC é a dificuldade de representar, com apenas uma tabela de parâmetros, equilíbrio líquido-vapor (*Vapor-Liquid Equilibria – VLE*) e equilíbrio líquido-líquido (*Liquid-Liquid Equilibria – LLE*) (MAGNUSSEN et al., 1981; ORACZ; GÓRAL, 2011).

Uma alternativa aos modelos do tipo UNIFAC são os que utilizam cálculos de mecânica quântica, baseados na teoria COSMO (*CONductor-like Screening MOdel*) de Klamt e Schuurmann (1993). Neste caso, as informações obtidas por mecânica quântica para cada molécula são utilizadas para o cálculo dos coeficientes de atividade através da aplicação de termodinâmica estatística (KLAMT et al., 2010). O primeiro modelo deste tipo foi o COSMO-RS (*Realistic Solvation*), publicado por Klamt (1995), sendo seguido por algumas outras modificações, dentre elas o COSMO-SAC (*Segment Activity Coefficient*) de Lin e Sandler (2002). Entretanto, apesar de sua formulação mais ela-

borada, estes modelos ainda não apresentam a precisão necessária para cálculos de engenharia (KLAMT et al., 2010), sendo geralmente necessária a introdução de parâmetros empíricos para melhor descrever os sistemas (KLAMT; ECKERT, 2000; GRENSEMANN; GMEHLING, 2005; KLAMT et al., 2010; GERBER; SOARES, 2013).

O modelo F-SAC (*Functional Segment Activity Coefficient*), recentemente publicado (SOARES; GERBER, 2013; SOARES et al., 2013) utiliza-se do conceito de contribuição de grupos combinado com a teoria de superfícies de contato dada pelo modelo COSMO-SAC. Neste caso, os parâmetros para os grupos são estimados a partir de dados experimentais. Uma das grandes vantagens deste em relação aos modelos do tipo UNIFAC é que, pelo menos para misturas sem associação, os parâmetros são individuais para os grupos, o que reduz de maneira significativa o número de parâmetros necessários. Também, por utilizar-se de dados experimentais, o modelo introduz um maior grau de empirismo e, com isso, melhores resultados são obtidos com relação ao COSMO-SAC.

Nos primeiros trabalhos (GERBER, 2012; SOARES; GERBER, 2013; SOARES et al., 2013), os parâmetros do F-SAC foram estimados para correlacionar dados de coeficiente de atividade à diluição infinita (*Infinite Dilution Activity Coefficient* – IDAC) e equilíbrio líquido-vapor. Foram utilizados diversos dados experimentais de IDAC para os mais variados tipos de misturas e dados de VLE apenas para a mistura etanol-água, sendo os demais resultados de VLE totalmente preditivos. Os resultados foram comparados com o COSMO-SAC e com o UNIFAC (Do)<sup>4</sup>. Tais resultados apresentaram os menores desvios, na média, para todas as misturas estudadas. Sob esta justificativa, os autores já indicaram o uso deste novo modelo para cálculos de engenharia.

O F-SAC tem o seu equacionamento baseado no COSMO-SAC, que apresenta uma teoria bem mais elaborada quando comparado aos modelos tipo UNIFAC. Sendo um modelo mais complexo e com uma melhor fundamentação teórica, é interessante estudar a possibilidade de correlacionar simultaneamente diversos tipos de equilíbrio com um único conjunto de parâmetros. Análises preliminares deste trabalho mostraram que resultados insatisfatórios para dados de LLE são obtidos com o F-SAC se utilizado de maneira totalmente preditiva. Ou seja, utilizando-se os parâmetros do

---

<sup>4</sup>Versão modificada do UNIFAC (WEIDLICH; GMEHLING, 1987), onde (Do) significa Dortmund, em alusão à cidade onde o modelo foi desenvolvido.

modelo estimados apenas com IDAC.

Assim, no presente trabalho, o modelo F-SAC foi estendido para correlacionar, simultaneamente, IDAC, VLE e LLE, ao menos para um conjunto de misturas industrialmente interessantes. Para isso, os parâmetros estimados em trabalhos anteriores foram re-estimados, considerando-se, também, os dados de LLE na sua estimação. Adicionalmente, a fim de levar em conta uma maior dependência do modelo com a temperatura, foram introduzidos dois novos parâmetros empíricos, um individual para cada grupo e outro binário, para os pares de grupos que formam ligação de hidrogênio.

## 1.2 Estrutura do Trabalho

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira:

Neste capítulo (Capítulo 1) introduziu-se a motivação, a relevância e objetivos do presente trabalho.

No Capítulo 2 serão retomados alguns conceitos básicos de coeficiente de atividade da termodinâmica clássica, úteis ao desenvolvimento do trabalho. Além disso será apresentada uma revisão sobre alguns modelos preditivos de coeficiente de atividade mais conhecidos e suas respectivas modificações, destacando-se as vantagens e desvantagens de cada metodologia. Finalmente, serão estudadas metodologias para estimação de parâmetros utilizando-se dados experimentais e as fontes de dados utilizadas.

O equacionamento proposto (modificação do modelo F-SAC) será apresentado no Capítulo 3, além da escolha da função objetivo adequada.

No Capítulo 4 serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos. Por fim, o trabalho será sumarizado no Capítulo 5 junto com as principais conclusões e trabalhos futuros a serem desenvolvidos.



# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Relações Clássicas e Definições

Na termodinâmica clássica, uma propriedade parcial molar  $\bar{K}_i$  é definida como a derivada desta propriedade com respeito ao número de mols de um determinado componente  $i$ , mantendo-se constantes a temperatura, pressão e o número de mols dos outros componentes na mistura. Define-se, então, o potencial químico ( $\mu_i$ ) como a energia de Gibbs parcial molar da substância  $i$ :

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial n^T g}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.1)$$

onde  $T$  é a temperatura absoluta,  $P$  é a pressão,  $n_i$  é o número de mols do componente  $i$  em solução,  $n^T$  é o número total de mols e  $g$  é a energia de Gibbs na sua forma intensiva.

As funções em excesso são definidas como a diferença entre as propriedades termodinâmicas em soluções reais e ideais nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Para a energia de Gibbs em excesso, temos:

$$g^E \equiv g - g^{\text{ID}} \quad (2.2)$$

onde  $g^{\text{ID}}$  é a energia de Gibbs de uma solução ideal. Da definição dada pela Equação 2.2, as propriedades em excesso de uma substância pura, bem como de soluções ideais são zero. De uma forma grosseira, pode-se dizer que as substâncias que compõem uma solução ideal comportam-se na mistura como se estivessem puras.

Para uma temperatura constante, pode-se definir a fugacidade de uma espécie  $i$  em solução,  $\hat{f}_i$ , em termos de uma referência arbitrária de potencial químico  $\mu_i^\circ$ , da seguinte forma:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \quad (2.3)$$

onde  $\hat{f}_i^\circ$  é a fugacidade no estado de referência e  $R$  é a constante dos gases.

Se a substância for pura, a fugacidade em mistura  $\hat{f}_i$  se torna simplesmente  $f_i$  e o potencial químico  $\mu_i$  reduz-se a  $g_i$ , conforme a definição de propriedade parcial molar dada pela Equação 2.1.

Tomando-se como referência a solução ideal, na mesma temperatura e pressão da mistura, temos:

$$\mu_i - \mu_i^{\text{ID}} = \mu^{\text{E}} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{ID}}} \quad (2.4)$$

Portanto, define-se o coeficiente de atividade  $\gamma_i$  como a razão entre a fugacidade de uma substância  $i$  numa solução real e a fugacidade desta substância em uma solução ideal ( $\hat{f}_i^{\text{ID}} = x_i f_i$ )<sup>1</sup>:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{ID}}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.5)$$

onde  $x_i$  é a fração molar da espécie  $i$  na solução.

Desta forma, de acordo com as expressões anteriores, o coeficiente de atividade de um componente  $i$  relaciona-se com a sua energia de Gibbs parcial molar em excesso ( $\bar{G}_i^{\text{E}}$ ) por:

$$\bar{G}_i^{\text{E}} = \left( \frac{\partial n^{\text{T}} g^{\text{E}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i \quad (2.6)$$

Similarmente, o coeficiente de fugacidade  $\hat{\phi}_i$  de uma substância  $i$  em uma mistura é definido como a razão entre a fugacidade da substância e a fugacidade desta se ela fosse considerada um gás ideal ( $\hat{f}_i^{\text{GI}} = P y_i$ ):

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{GI}}} = \frac{\hat{f}_i}{P y_i} \quad (2.7)$$

<sup>1</sup>Esta equação é conhecida como *regra de Lewis/Randall* e aplica-se para cada espécie numa solução ideal, em todas condições de temperatura, pressão e composição (SMITH et al., 2007).

onde  $y_i$  é a fração molar de  $i$  na fase vapor<sup>2</sup>.

## 2.2 Coeficiente de Atividade e o Equilíbrio de Fases

Classicamente, a condição *suficiente* de equilíbrio para um sistema fechado contendo  $N$  componentes, numa determinada temperatura e pressão, dá-se no mínimo global da energia de Gibbs sobre todos os possíveis estados. Esta condição pode ser determinada através de um método para minimização da energia de Gibbs e cálculos de estabilidade das fases. Métodos deste tipo serão discutidos mais adiante neste capítulo. Alternativamente, uma condição *necessária*, porém não *suficiente*, é obtida fazendo-se  $dG_{T,P} = 0$ , o que resulta na igualdade de potencial químico dos componentes nas fases:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.8)$$

Aplicando-se a definição dada pela Equação 2.3 chega-se na igualdade de fugacidades nas fases que estão em equilíbrio:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.9)$$

onde  $\mu_i^\alpha$ ,  $\mu_i^\beta$ ,  $\hat{f}_i^\alpha$  e  $\hat{f}_i^\beta$  são os potenciais químicos e as fugacidades de cada componente  $i$  nas fases em equilíbrio  $\alpha$ ,  $\beta$  até  $\pi$ , respectivamente; e  $\alpha$  e  $\beta$  são duas fases quaisquer (sólido, líquido ou vapor). Neste trabalho, equilíbrios envolvendo a fase sólida não serão abordados.

Para o equilíbrio líquido-vapor, a Equação 2.9 pode ser reescrita em termos do coeficiente de fugacidade da fase vapor e do coeficiente de atividade da fase líquida, resultando em:

$$\hat{\phi}_i y_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (2.10)$$

Em pressões baixas, é comum aproximar-se a fase vapor como sendo um gás ideal ( $\hat{\phi}_i = 1$ ). Além disso, desprezando-se o fator de Poynting<sup>3</sup>, a fugacidade do

<sup>2</sup> Embora tenha sido utilizado  $x_i$  na definição do coeficiente de atividade e  $y_i$  na definição de coeficiente de fugacidade, ambos podem ser utilizados tanto para líquidos quanto para vapores.

<sup>3</sup>Ver Smith et al. (2007, p. 297) para o cálculo da fugacidade de um líquido puro.

componente puro  $i$  pode ser aproximada por sua pressão de saturação ( $P_i^{\text{sat}}$ ):

$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \quad (2.11)$$

Esta equação é conhecida como a Lei de Raoult modificada. Se, adicionalmente, o líquido for considerado uma solução ideal,  $\gamma_i = 1$ , recai-se na clássica Lei de Raoult. Observa-se que o coeficiente de atividade funciona como uma correção para o comportamento real da solução.

Para o equilíbrio líquido-líquido, geralmente a Equação 2.9 é reescrita utilizando a definição dada pela Equação 2.5, resultando em:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta = \dots = x_i^\pi \gamma_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.12)$$

onde  $x_i^\alpha$ ,  $x_i^\beta$  e  $x_i^\pi$  são as frações molares de  $i$  nas fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\pi$ , respectivamente.

Conforme descrito anteriormente, no VLE em baixas pressões é possível assumir um comportamento de gás ideal, de modo a se estimar mais facilmente as fugacidades dos componentes na fase vapor. Por outro lado, para o LLE, tudo o que se sabe é que as fugacidades dos componentes são iguais em todas as fases. Isto leva a uma conclusão bastante relevante: não há um teste de consistência termodinâmica para dados de LLE obtidos experimentalmente, pois não é possível estimar  $\hat{f}_i$  independentemente, como é feito no VLE (SØRENSEN et al., 1979; MAGNUSSEN et al., 1981; VOUTSAS; TASSIOS, 1997).

É também importante notar que a Equação 2.12 é transcendental, ou seja, os coeficientes de atividade dos componentes nas fases dependem, também, da composição das respectivas fases. Além disso, segundo Michelsen (1982), o grande problema associado a cálculos como este consiste no usual desconhecimento prévio do número de fases que irão se formar. Consequentemente, o cálculo das composições nas fases pode se tornar muito mais complicado do que no caso de um cálculo de VLE, por exemplo.

Para sistemas de miscibilidade muito baixa, pode-se considerar que as substâncias estão praticamente puras nas fases. Então temos, para uma mistura binária, por exemplo,  $x_1^\alpha \cong 1$  e  $x_2^\beta \cong 1$  e, portanto,  $\gamma_1^\alpha \cong 1$  e  $\gamma_2^\beta \cong 1$ . Aplica-se, nesta situação, uma grandeza importante, conhecida como coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC ou simplesmente  $\gamma_i^\infty$ ). Teoricamente, o IDAC representa o coeficiente de atividade na condição onde uma única molécula do soluto está totalmente

cercada por solvente; assim assume-se que as moléculas de soluto não interagem entre si. Para a maioria das misturas, o valor desta propriedade fornece o maior grau de não-idealidade da mistura (maior valor absoluto<sup>4</sup> de  $\ln \gamma_i$ ). Desta forma, conforme dado pela Equação 2.5, quando um sistema binário for muito diluído:

$$\gamma_1^{\beta,\infty} \cong \frac{1}{x_1^\beta} \quad (2.13a)$$

$$\gamma_2^{\alpha,\infty} \cong \frac{1}{x_2^\alpha} \quad (2.13b)$$

Para misturas líquidas que formam duas fases (sistema diluído ou não), o método de Rachford-Rice (RACHFORD; RICE, 1952), originalmente desenvolvido para a solução de VLE, é bastante efetivo no cálculo das linhas de amarração de LLE conforme Equação 2.12. Neste caso, resolve-se um clássico problema de *flash*<sup>5</sup> para a obtenção de  $v$ :

$$1 - \sum_{i=1}^N \frac{K_i z_i}{1 + v(K_i - 1)} = 0 \quad (2.14)$$

para um  $K_i$  fixo, sendo:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \quad (2.15)$$

onde  $z_i$ ,  $y_i$  e  $x_i$  são as frações molares de  $i$  na alimentação e nas fases menos e mais densas, respectivamente;  $N$  é o número de componentes na mistura e  $v$  é a fração da alimentação na fase de composições  $y_i$ .

Para a aplicação em um caso de LLE, pode-se fazer  $y_i = x_i^\alpha$ ,  $x_i = x_i^\beta$  e, da relação dada pela Equação 2.12,  $K_i = \gamma_i^\beta / \gamma_i^\alpha$ . A Equação 2.14 pode então ser resolvida por um método numérico qualquer, por exemplo, *Newton-Raphson*. Com o  $v$  obtido, recalculam-se  $x_i^\alpha$  e  $x_i^\beta$ , da seguinte forma:

$$x_i^\alpha = \frac{z_i}{\frac{1-v}{K_i} + v} \quad (2.16)$$

$$x_i^\beta = \frac{z_i - v x_i^\alpha}{1 - v} \quad (2.17)$$

<sup>4</sup>Se o desvio for *positivo*, será o maior valor; se o desvio for *negativo*, então será o menor valor.

<sup>5</sup> Problema de *flash* seria a nomenclatura clássica para a solução de um VLE, sendo aplicado neste trabalho também para LLE.

Com os novos valores de  $x_i^\alpha$  e  $x_i^\beta$  os valores de  $K_i$  são atualizados e resolve-se novamente a Equação 2.14. O método segue até a convergência, assumida no presente trabalho como a tolerância na diferença (em módulo) entre os valores calculados na iteração atual e na anterior. O fluxograma do método descrito acima está apresentado na Figura 2.1.

Nota-se que os próprios valores recalculados poderiam ser utilizados na próxima iteração, inclusive, isto aceleraria a convergência. Entretanto, optou-se por utilizar-se a média entre o valor anterior e o atual (ver a Figura 2.1) para garantir que haja convergência, mesmo que um pouco mais lenta. Além disso, optou-se por resolver o sistema conforme descrito, em vez de resolver-se tudo com o método de *Newton-Raphson*, devido à dificuldade de obtenção das derivadas do modelo de coeficiente de atividade; o F-SAC, por exemplo, não é uma equação fechada, ou seja, possui um método iterativo dentro do seu equacionamento, tornando a obtenção das derivadas por perturbação pouco confiáveis.

Observa-se que  $v = 1$  é solução trivial do sistema e, dependendo da estimativa inicial das composições, o método numérico pode convergir para a mesma. Fisicamente,  $v = 1$  significa que  $\alpha$  e  $\beta$  são, na verdade, a mesma fase, ou seja, o sistema é totalmente miscível. Entretanto, a solução trivial pode ser encontrada e não ser a única solução viável. Desta forma, a composição global ( $z_i$ ) especificada deve estar dentro do envelope de fases; caso contrário, a única solução será a trivial. Isto ocorre porque o método acima descrito, apesar de simples, satisfaz apenas a condição *necessária* para o LLE, dado pela Equação 2.12. Entretanto, não garante a condição *suficiente* para o equilíbrio de fases, que é o mínimo global de energia de Gibbs.

Os cálculos de LLE podem ser realizados utilizando tanto o critério *necessário* de isoatividade (Equação 2.12) quanto a condição *suficiente* de minimização da energia de Gibbs. Se o primeiro critério for utilizado, um teste de estabilidade deve ser realizado para verificar se realmente uma solução estável foi calculada. Na prática, o critério de equilíbrio mais utilizado nos cálculos de LLE é o dado pela isoatividade. Uma análise de estabilidade pode ser realizada preliminarmente para a obtenção de boas estimativas iniciais para o método de Rachford-Rice ou para determinar o número de fases, bem como se uma fase obtida como solução é estável ou não.

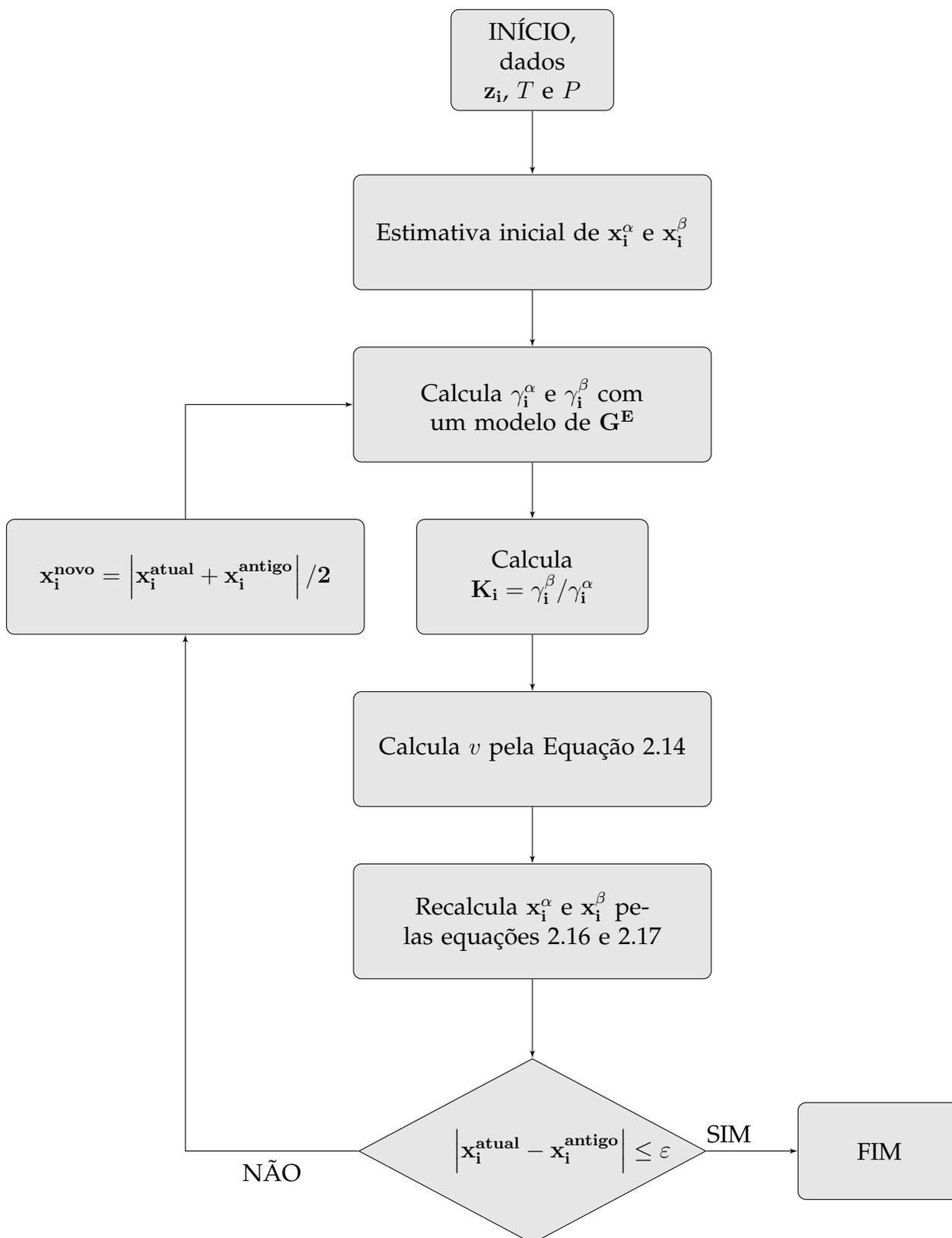


Figura 2.1: Fluxograma do método tipo Rachford-Rice utilizado neste trabalho para a solução de problemas LLE.

A representação da energia de Gibbs da mistura contra a composição define uma curva/superfície/hipersuperfície, dependendo do número de componentes do sistema (dois, três ou mais componentes). Gibbs provou que para a estabilidade de uma mistura, fixadas temperatura, pressão e composição global, a curva de energia de Gibbs de mistura em nenhum momento se encontra abaixo da linha/plano/hiperplano tangente a ela em uma dada composição global (MICHELSEN, 1982; MARCILLA et al., 2007). A Figura 2.2 apresenta graficamente a estabilidade do sistema n-butanol + água. Pode-se observar da Figura 2.2 que, dada a composição global, esta mistura forma dois líquidos, cujas respectivas composições são os pontos em que a reta tangencia a curva de  $\Delta g^M$ .

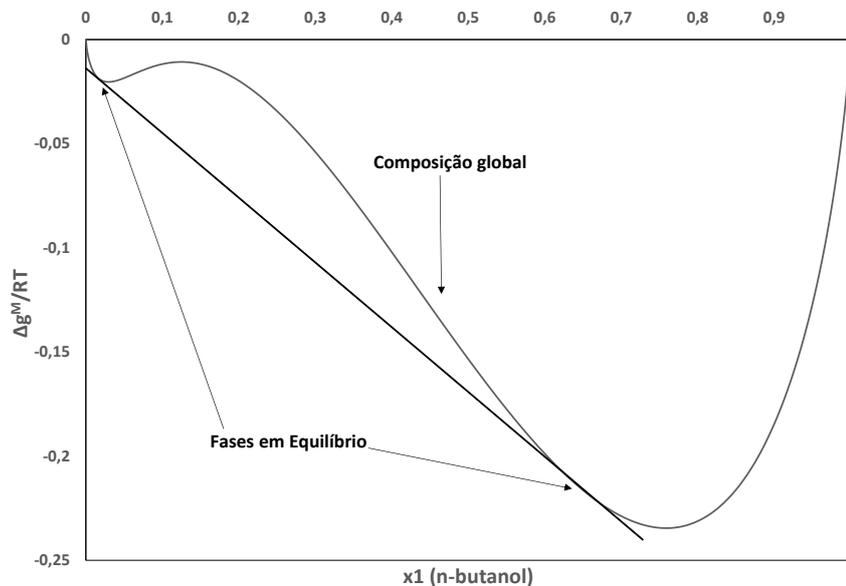


Figura 2.2: Representação do  $\Delta g^M/RT$  contra a composição para a mistura n-butanol + água, a 298 K, calculada com o modelo F-SAC com parâmetros de Soares et al. (2013).

Existem diversos trabalhos na literatura como Marcilla et al. (2007), Marcilla et al. (2010), Michelsen (1982), Staudt e Soares (2009) que apresentam técnicas para o cálculo do equilíbrio entre fases líquidas e que estudam métodos numéricos que visam decidir sobre a estabilidade de uma fase calculada. No trabalho de Staudt e Soares

(2009), por exemplo, os autores propõem resolver o equilíbrio de fases através de otimização (minimização da energia de Gibbs). Para isso, utiliza-se um algoritmo genético, de busca global, seguido por um algoritmo de ponto interior (para refinamento). No presente trabalho, os cálculos de LLE necessários serão executados utilizando o algoritmo dado pela Figura 2.1; um estudo mais aprofundado da estabilidade foi considerado fora do escopo deste trabalho.

## 2.3 Modelos Preditivos de Coeficiente de Atividade

### 2.3.1 UNIFAC e Variantes

Desde a sua publicação (FREDENSLUND et al., 1975), o modelo UNIFAC tem sido desenvolvido como uma colaboração mútua entre as Universidades Técnicas de Dortmund e da Dinamarca e tem sido largamente revisado, ampliado e modificado. Por exemplo: Skjold-Jorgensen et al. (1979), Gmehling et al. (1982), Macedo et al. (1983), Tieggs et al. (1987), Hansen et al. (1991), Wittig et al. (2003) apresentaram várias extensões do UNIFAC original utilizando, principalmente, dados de equilíbrio líquido-vapor; Magnussen et al. (1981) desenvolveu uma tabela de parâmetros exclusivamente para equilíbrio líquido-líquido; Weidlich e Gmehling (1987), Gmehling et al. (1993), Gmehling et al. (1998), Gmehling et al. (2002), Jakob et al. (2006) publicaram uma série de trabalhos que estendem o UNIFAC (Do), a mais famosa modificação do UNIFAC original.

Já em 1996, foi criado o UNIFAC *Consortium*, um consórcio de companhias que desenvolvem mutuamente o UNIFAC, UNIFAC (Do) e UNIFAC (PSRK). O consórcio utiliza um banco de dados, denominado DDB (*Dortmund Data Bank*), contendo 6,7 milhões de dados termodinâmicos para aproximadamente 44000 substâncias (DDBST, 2014). São dados de LLE, VLE, IDAC, entalpia de mistura ( $\Delta h^M$ ), entre outros.

O UNIFAC é baseado no método UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975); a diferença básica entre os dois modelos é de que, no primeiro, a mistura líquida é considerada como uma solução estrutural de grupos. As propriedades da mistura são calculadas a partir das propriedades dos grupos em vez das propriedades das moléculas.

las (FREDENSLUND et al., 1975).

No UNIFAC original, há 3 tipos de parâmetros (FREDENSLUND; RASMUSSEN, 1985): volume do grupo ( $R_k$ ), área superficial do grupo ( $Q_k$ ) e os coeficientes de interação binária entre os grupos  $m$  e  $n$  ( $a_{mn}$  e  $a_{nm}$ , sendo  $a_{mn} \neq a_{nm}$ ). Inicialmente,  $R_k$  e  $Q_k$  foram calculados a partir dos volumes e áreas de van der Waals, não sendo estimados; entretanto, nos trabalhos seguintes, por exemplo Skjold-Jorgensen et al. (1979), os autores também estimaram estes parâmetros para algumas misturas, de modo a obter uma melhor concordância com dados experimentais.

Uma série de modificações, tanto no termo combinatorial quanto na dependência com a temperatura do termo energético, foram propostas por Weidlich e Gmehling (1987) dando origem ao UNIFAC modificado conhecido como UNIFAC (Do). No modelo original, a dependência com a temperatura está presente no parâmetro binário de interação entre os grupos. Na modificação de Dortmund, até três coeficientes são utilizados para descrever esta dependência. A introdução destes parâmetros permitiu uma descrição mais confiável do comportamento real das misturas em uma maior faixa de temperatura, levando a uma melhora significativa do modelo. Além disso, este novo modelo teve seus parâmetros estimados com um conjunto de dados de IDAC, entalpia de excesso ( $h^E$ ) e VLE.

Segundo Jakob et al. (2006), os parâmetros mais confiáveis são obtidos quando se usa, simultaneamente, VLE, IDAC, LLE,  $h^E$ , equilíbrio sólido-líquido (SLE), azeotropia ( $P^{az}$ ,  $x^{az}$  e  $y^{az}$ ) e capacidade térmica em excesso ( $c_p^E$ ). Cada tipo de dado fornece um tipo de informação específica acerca do comportamento real da mistura:

- VLE e azeotropia: dependência do coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) com a composição;
- $h^E$  e  $c_p^E$ : dependência de  $\gamma_i$  com a temperatura, principalmente para altas temperaturas;
- IDAC: informações sobre sistemas diluídos e sobre assimetrias;
- SLE: dependência de  $\gamma_i$  para sistemas a baixas temperaturas;

- LLE: informações sobre as não-idealidades dos sistemas. Conforme mencionado anteriormente a descrição de dados de LLE pode ser muito<sup>6</sup> mais complicada que outros dados de equilíbrio de fases porque a construção binodal (composição *versus* temperatura) é baseada apenas na isoatividade.

O modelo UNIFAC e suas modificações se tornaram populares já há bastante tempo (FREDENSLUND; RASMUSSEN, 1985), estando hoje implementados nos principais simuladores de processo. Eles são largamente utilizados, por exemplo, para o cálculo de colunas de destilação e de extração. De acordo com Fredenslund e Rasmussen (1985), as principais aplicações do modelo são:

- escolha de solvente para extração;
- cálculo de equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor;
- estimar os efeitos do solvente nas taxas de reação química;
- representação de frações de petróleo.

Entretanto, ainda há muitos parâmetros não-disponíveis, devido à falta de dados suficientes e confiáveis. Apesar das inúmeras aplicações de sucesso, o modelo apresenta algumas limitações muito bem conhecidas (SKJOLD-JORGENSEN et al., 1979; MAGNUSSEN et al., 1981; WEIDLICH; GMEHLING, 1987; FREDENSLUND, 1989; ORACZ; GÓRAL, 2011; GERBER; SOARES, 2013):

- devido ao uso da contribuição de grupos, o UNIFAC é deficiente na correlação de dados de misturas contendo isômeros;
- o uso da lei de Raoult modificada e do critério de isoatividade para o cálculo de VLE e LLE, respectivamente, usualmente limitam a faixa de aplicabilidade do UNIFAC a pressões abaixo de 10 atm;
- limitação de temperatura entre 275 e 425 K;
- não considera gases não-condensáveis, eletrólitos e polímeros;

---

<sup>6</sup> Dificuldade comparável aos cálculos de LLE é encontrada em cálculos VLE próximos do ponto crítico de misturas.

- o modelo tem dificuldades de prever simultaneamente LLE e VLE;
- o modelo tem dificuldades de representar bem substâncias com diversos grupos funcionais na mesma molécula;

Além disso, são necessários muitos dados experimentais confiáveis para a obtenção dos parâmetros do modelo. Por exemplo, em Wang et al. (2012b) foram utilizados 98 pontos experimentais para estimar apenas os parâmetros de interação de  $\text{CH}_2 - \text{NFM}$ .

Por outro lado, pelo conceito de contribuição de grupos, as interações entre quaisquer grupos independem da molécula que os contém. Assim, os parâmetros poderiam ser utilizados para qualquer mistura que envolva os grupos estimados, mesmo para aquelas substâncias que não foram incluídas na estimação inicial. Este fato possibilita que haja um menor número de parâmetros de interação (substituição da interação entre moléculas por interação entre grupos funcionais). Entretanto, implica também em assumir que cada grupo se comporta igualmente em qualquer molécula, o que pode não ser verdade para alguns casos.

Na primeira publicação do UNIFAC, Fredenslund et al. (1975) afirmam que o modelo pode ser utilizado para predição tanto de LLE quanto de VLE, embora para prever LLE com qualidade sejam necessários dados muito precisos de  $\gamma_i$ . Nas publicações seguintes, os parâmetros de interação entre grupos requeridos pelo modelo foram estimados através de regressões utilizando principalmente dados experimentais de VLE. Skjold-Jorgensen et al. (1979) consideraram incluir dados de equilíbrio líquido-líquido e calor de mistura na estimação dos parâmetros. Entretanto, segundo os autores, se uma alta prioridade é colocada sobre a representação correta de VLE, os parâmetros devem, tanto quanto possível, ser baseados em dados de VLE, pois parâmetros obtidos por dados de LLE não se mostraram confiáveis para predições de VLE.

Similarmente, Magnussen et al. (1981) verificaram que, com parâmetros baseados em dados de VLE, a previsão quantitativa do LLE foi bastante pobre, o que levou os autores a publicar uma tabela de parâmetros exclusivos para o cálculo de LLE. A tabela de parâmetros publicada por Magnussen et al. (1981) (de agora em diante referido apenas como UNIFAC-LLE) deve ser utilizada especialmente visando à predição de

LLE em um intervalo de temperatura entre 283 e 313 K. Segundo os autores, o modelo UNIFAC-LLE é idêntico, em formulação, ao UNIFAC original, apenas os parâmetros são diferentes. Ainda, de acordo com Magnussen et al. (1981), a dependência com a temperatura não é suficientemente adequada de modo a permitir a correlação de LLE num intervalo de temperatura mais amplo.

Magnussen et al. (1981) sugere não ser inconveniente o fato de se trabalhar com duas tabelas de parâmetros (uma para VLE e uma para LLE). Obviamente, com o desenvolvimento cada vez maior da capacidade de armazenamento dos computadores, a quantidade de parâmetros não chega a ser um problema; uma restrição séria é o fato de diminuir a generalidade do modelo. Além disso, uma situação problemática surge quando há equilíbrio líquido-líquido-vapor, caso em que se sugere o uso do UNIFAC original, apesar de se esperar resultados pobres.

Na versão do UNIFAC (Do) publicada por Jakob et al. (2006), tentou-se correlacionar simultaneamente diversos tipos de dados, entre eles, VLE e LLE. Segundo os autores, o UNIFAC (Do) geralmente prevê coeficientes de atividade muito baixos e, portanto, solubilidade muito alta para os sistemas cuja miscibilidade é bastante baixa, como hidrocarbonetos e água. Segundo Voutsas e Tassios (1997), os modelos tipo UNIFAC geralmente têm performance ruim quando aplicados na predição de IDAC em misturas que envolvem componentes bastante polares (como a água). Este tipo de distorção foi permitida nas outras versões do modelo de modo a representar melhor os equilíbrios líquido-vapor.

Para evitar o uso de duas tabelas de parâmetros diferentes, Jakob et al. (2006) propuseram uma modificação empírica no UNIFAC (Do) para prever a solubilidade de alcanos e cicloalcanos em água. Entretanto, além da faixa de aplicabilidade ser apenas de 0 a 100 °C, foram introduzidos 3 parâmetros empíricos, que não têm significado físico algum.

Mais recentemente, Oracz e Góral (2011) fizeram um estudo utilizando um banco de dados de solubilidade recomendado pela IUPAC-NIST como dados de teste para a predição de sistemas aquosos contendo alcanos, aromáticos e álcoois com várias versões do UNIFAC. Os autores observaram que nenhum dos métodos UNIFAC comumente usados são adequados para a previsão quantitativa da solubilidade das mistu-

ras estudadas. No entanto, quando utilizados os parâmetros específicos publicados por Magnussen et al. (1981), previsões quantitativas foram possíveis, apesar de restritas a uma estreita faixa de temperatura. Eles também concluíram que para previsões em um intervalo maior, alguma dependência dos parâmetros com a temperatura se faz necessária.

O fato de correlacionar fracamente VLE e LLE de maneira simultânea demonstra uma deficiência na teoria utilizado no UNIFAC, uma vez que os coeficientes de atividade “não sabem” para que tipo de cálculo estão sendo utilizados. Logo, em princípio, deveria ser possível usar o mesmo modelo, com os mesmos parâmetros, para todas as aplicações. Se o UNIFAC pudesse descrever corretamente as interações entre os grupos, estas deveriam ser características exclusivas de um determinado par de grupos; a energia não deveria depender de quais dados a interação foi obtida (VLE ou LLE).

### 2.3.2 Modelos do Tipo COSMO-RS

Os modelos de atividade baseados na metodologia COSMO foram desenvolvidos como alternativa aos modelos clássicos de coeficiente de atividade. O COSMO foi desenvolvido por Klamt e Schuurmann (1993) para calcular os efeitos de solvente e energias de solvatação. Neste modelo, cada molécula é considerada como imersa num condutor perfeito, sendo determinadas, então, as cargas induzidas na superfície da molécula.

Baseado na metodologia COSMO, Klamt (1995) propôs o modelo COSMO-RS (*Realistic Solvation*), que calcula a *diferença* de energia entre uma molécula completamente solvatada no condutor perfeito e quando ela entra em contato com outras moléculas em solução. Uma característica interessante do modelo é que este utiliza-se das informações unicamente dos componentes puros (obtidas pelo COSMO) em substituição aos dados experimentais. Deste modo, apenas um pequeno conjunto de parâmetros deve ser estimado, sendo o modelo considerado (quase) totalmente preditivo e podendo, a princípio, ser utilizado para determinar o coeficiente de atividade de qualquer espécie em qualquer mistura.

A ideia básica considera, por exemplo, uma molécula *A* e uma *B*, inicialmente completamente envoltas em um condutor perfeito e longe o suficiente para que não

haja interação entre elas. Cada uma delas possui sua própria energia COSMO, que é considerada como referência. As moléculas são progressivamente aproximadas até se tocarem em alguma posição. A única mudança de energia ocorre apenas no instante em que as moléculas se tocam, pois neste ponto o condutor é excluído. A Figura 2.3 mostra um possível contato entre as moléculas de benzeno e acetona. Após, outras moléculas vão se aproximando até que o condutor seja completamente excluído e tenha-se uma solução real.

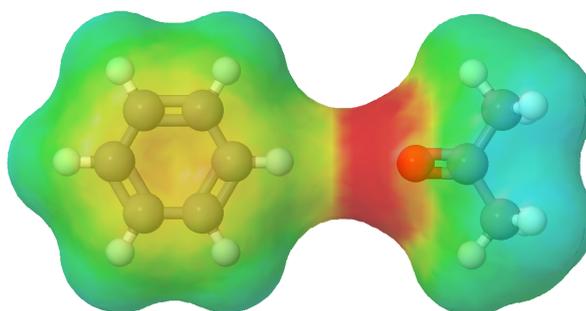


Figura 2.3: Contato entre duas moléculas de acordo com o princípio do modelo COSMO-RS.

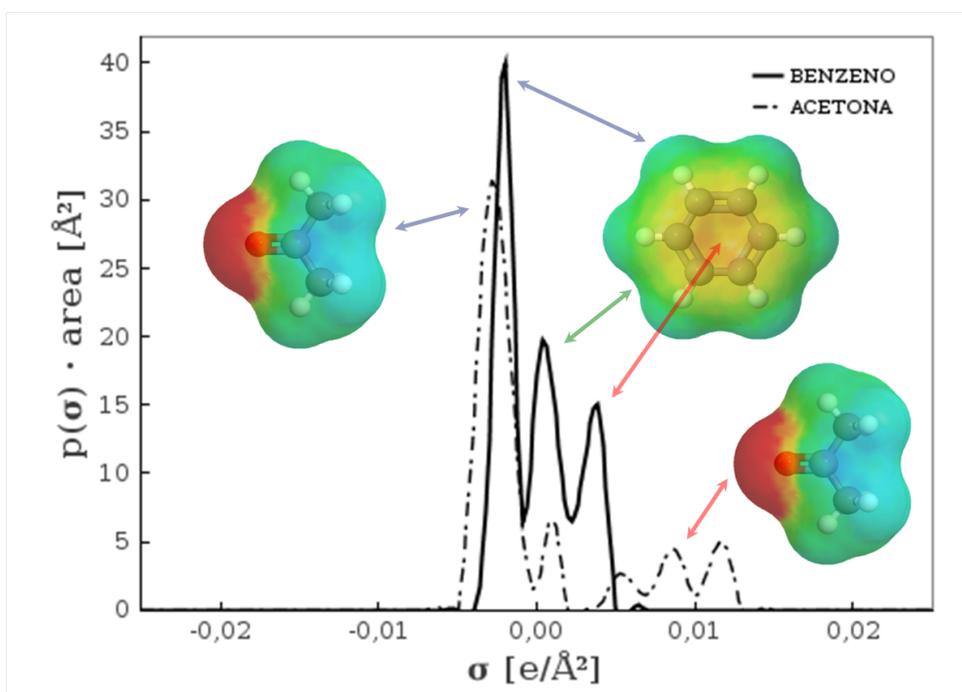


Figura 2.4: Perfil  $\sigma$  para as moléculas de Benzeno e Acetona, calculados conforme descrito em Gerber e Soares (2012).

Observa-se pela Figura 2.3 que há infinitas possibilidades das moléculas entrarem em contato, tanto com moléculas iguais a elas quanto com diferentes. Klamt (1995) propôs um tratamento de termodinâmica estatística para calcular as probabilidades de todos os contatos. Neste tratamento, representam-se as frações de áreas superficiais das moléculas,  $p(\sigma) \times A$ , contra as suas respectivas cargas superficiais,  $\sigma$ , em um histograma. Este histograma é denominado perfil  $\sigma$  e alguns exemplos são apresentados na Figura 2.4.

Recentemente, Klamt et al. (2010) fizeram uma revisão sobre a situação atual do COSMO-RS e suas variações. Segundo os autores, as grandes vantagens do método são a sua robustez e o potencial para extrapolação para outras propriedades não consideradas durante o desenvolvimento do modelo. Por outro lado, embora os modelos tipo COSMO-RS apresentem um desenvolvimento teórico mais aprofundado, bons resultados são observados apenas em questões qualitativas, semi-quantitativas e em testes de seleção de solvente. Melhora quantitativa do ajuste com dados experimentais é geralmente obtida por meio de modificações empíricas. No nosso grupo de pesquisa, a tentativa de adequar o COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002), que é uma variação do COSMO-RS, para a representação precisa de equilíbrio de fases originou o novo modelo denominado F-SAC.

### 2.3.3 *Functional Segment Activity Coefficient: F-SAC*

O modelo F-SAC, recentemente desenvolvido pelo grupo de pesquisa onde este trabalho está inserido (SOARES; GERBER, 2013; SOARES et al., 2013), combina a ideia de contribuição de grupos com a teoria de superfícies de contato dada pelos modelos do tipo COSMO-RS. Assim como para os modelos do tipo UNIFAC e COSMO-RS, o coeficiente de atividade na fase líquida para o componente  $i$ , em função da temperatura e da composição, é calculado como a soma de uma contribuição combinatorial e uma residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2.18)$$

A contribuição combinatorial leva em conta as diferenças de forma e tamanho

entre as moléculas, ou seja, representa uma contribuição entrópica. Este termo é similar à equação proposta pelo UNIFAC (Do), tendo sido originalmente modificada por Soares (2011) para ser utilizada no COSMO-SAC. A parte residual representa os efeitos energéticos (entálpicos). Ela é idêntica ao termo correspondente do modelo COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002). O equacionamento completo do modelo F-SAC encontra-se no Apêndice A.

A principal diferença entre o F-SAC e o COSMO-SAC reside no perfil  $\sigma$ . No F-SAC propôs-se que cada grupo funcional tenha o seu próprio perfil  $\sigma$  obtido empiricamente, em substituição aos cálculos de distribuição eletrônica molecular. Ainda, as moléculas são consideradas como sendo formadas por um ou mais grupos (contribuição de grupos), sendo que a interação entre elas é calculada utilizando-se uma formulação muito semelhante ao COSMO-SAC. A Figura 2.5 ilustra o perfil  $\sigma$  calculado com o COSMO e o ajustado empiricamente para a molécula de benzeno. A utilização deste exemplo é conveniente, pois esta molécula contém apenas um tipo de grupo funcional, o CH aromático.

O perfil  $\sigma$  de cada grupo funcional é representado por três parâmetros empíricos: a área absoluta do grupo funcional com carga positiva ( $Q_k^+$ ); a área absoluta do grupo funcional com carga negativa ( $Q_k^-$ ); e a densidade de carga do segmento positivo ( $\sigma_k^+$ ). Com estas definições, a área neutra ( $Q_k^0$ ) é dada por  $Q_k^0 = Q_k - Q_k^+ - Q_k^-$ , onde  $Q_k$  é a área superficial total. Pelo balanço de cargas, para manter cada grupo neutro, a densidade de carga negativa do grupo pode ser calculada como  $\sigma_k^- = -\sigma_k^+ Q_k^+ / Q_k^-$ . Então, o perfil sigma do grupo  $k$  é dado por:

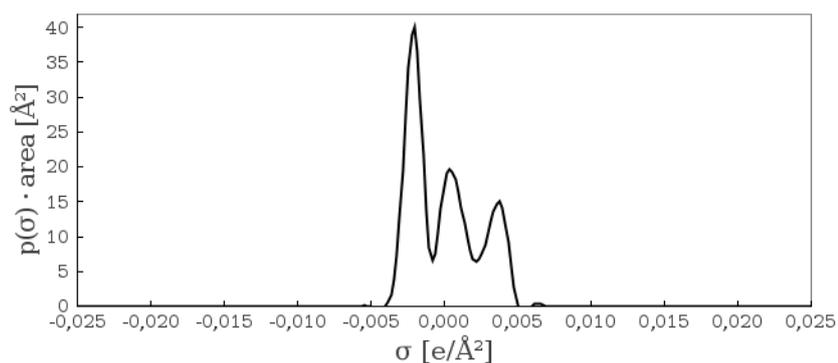
$$p_k(\sigma)Q_k = \{(\sigma_k^-, Q_k^-); (0, Q_k^0); (\sigma_k^+, Q_k^+)\} \quad (2.19)$$

E finalmente, para molécula  $i$ , o perfil sigma é dado pela soma dos perfis dos grupos funcionais que a compõem:

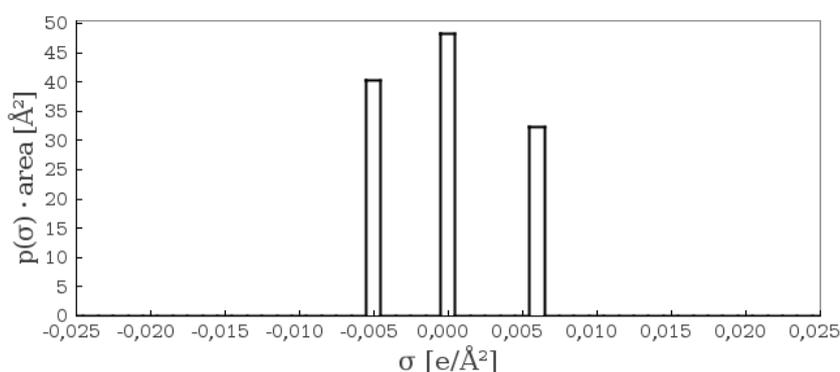
$$p_i(\sigma)q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} p_k(\sigma)Q_k, \quad (2.20)$$

onde  $\nu_k^{(i)}$  é o número de grupos do tipo  $k$  na molécula  $i$ .

Os métodos de contribuição de grupos geralmente utilizam diferentes grupos para representar a mesma molécula. Além disso, podem surgir ambiguidades que



(a) COSMO



(b) F-SAC

Figura 2.5: Perfil  $\sigma$  para o benzeno calculado com COSMO e ajustada para o F-SAC.

fazem a identificação destes grupos ser não única. No modelo F-SAC (GERBER, 2012), segue-se as seguintes regras:

1. a geometria do grupo funcional (ou seja, ângulo de ligação, etc.) deve ser a mesma, independentemente da molécula em que o mesmo se encontra;
2. cada átomo no grupo funcional deve ter aproximadamente a mesma carga em todas as moléculas em que o grupo ocorra, e este deve ser aproximadamente neutro;
3. cada grupo funcional deve ser a menor entidade na qual a molécula pode ser dividida.

Assim, os grupos funcionais são definidos a partir da inspeção visual das figuras tridimensionais que representam as cargas induzidas na superfície da molécula (geradas pelo COSMO). Desta inspeção, localiza-se o centro do grupo, que geralmente é um he-

teroátomo (diferente de carbono e hidrogênio), e expande-se em todas as direções de modo a englobar uma área neutra da molécula. Com isso, de modo a representar as moléculas, diferentes grupos devem ser criados.

Pela necessidade dos grupos serem neutros, um grande número destes deveria ser criado, o que resultaria em mais parâmetros. A fim de evitar um número elevado de parâmetros a ser estimado, grupos parecidos química e estruturalmente foram considerados como subgrupos de um grupo. Esta estratégia é similar à utilizada nos modelos tipo UNIFAC e uma explicação mais detalhada pode ser encontrada no trabalho original do F-SAC (SOARES; GERBER, 2013). Assim, é assumido que os parâmetros eletrostáticos são idênticos dentro de um mesmo grupo e os subgrupos diferem apenas na área e volume, sendo esta diferença englobada pela região neutra do grupo. Portanto, os parâmetros a serem estimados, sem considerar as misturas com associação (ligações de hidrogênio), são:  $Q_k^+$ ,  $Q_k^-$  e  $\sigma_k^+$  para os grupos e a área superficial ( $Q_k$ ) para os subgrupos.

Na extensão do F-SAC para ligações de hidrogênio (SOARES et al., 2013), a energia de associação entre as moléculas é descrita por um parâmetro adicional para cada par doador–receptor. Neste caso, considera-se que cada sítio doador ou receptor tem um porção de área idêntica à área de contato padrão do modelo. Deve-se, então, enumerar a quantidade de sítios receptores/doadores de ligação de hidrogênio para determinado grupo. Tendo-se este número definido, o parâmetro binário de energia é estimado a partir de dados experimentais.

A Figura 2.6 mostra a distribuição superficial de cargas para as moléculas de acetona, clorofórmio e etanol. Observa-se que a acetona possui sítios receptores de ligação de hidrogênio (área vermelha); já o clorofórmio tem um sítio doador (área azul). Isto significa que, numa mistura contendo acetona e clorofórmio, haverá a associação cruzada entre estas duas moléculas. Por outro lado, a molécula de etanol possui ambos sítios doadores e receptores; ou seja, ela pode tanto associar-se com outras moléculas que tenham um doador/receptor quanto se auto-associar.

Finalmente, uma diferença bastante interessante com relação ao UNIFAC é que, para os casos em que não há associação, os parâmetros são para grupos e subgrupos puros e não de interação entre pares. Isto permite que os coeficientes de atividade

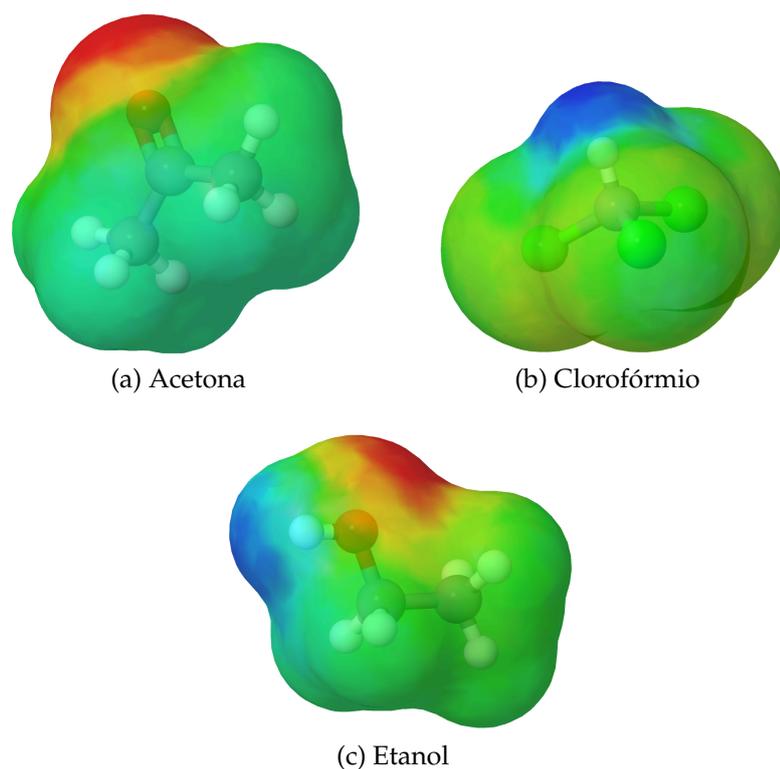


Figura 2.6: Representação COSMO para acetona, clorofórmio e etanol.

nas misturas sejam calculados com bases apenas nas informações das moléculas puras, conforme a ideia dos modelos COSMO-RS. Portanto, apesar de haver um número maior de parâmetros por grupos/subgrupos no F-SAC, ainda assim, o seu número total é bem menor que nos modelos tipo UNIFAC.

Além disso, enquanto que a adição de um novo grupo no UNIFAC representa um crescimento quadrático no número de parâmetros (interação binária), para o F-SAC o crescimento é linear. É claro que a afirmativa anterior não é completamente verdadeira quando há ligação de hidrogênio, entretanto o número de pares que se associam é pequeno em relação à todas as combinações possíveis entre os grupos.

## 2.4 Estimação de Parâmetros

Na representação de dados experimentais, independentemente do modelo ser baseado em primeiros princípios ou totalmente empírico, geralmente uma série de parâmetros deve ser estimada. Neste trabalho, o termo correlação significa representar um con-

junto de dados experimentais com um determinado modelo matemático; a estimação é definida como a obtenção dos parâmetros; e extrapolação é a representação (ou predição) de dados em um domínio maior que o utilizado na estimação.

A estimação dos parâmetros é realizada através da otimização (minimização) de uma função objetivo (FO), onde deve ser assumida alguma métrica de diferença entre o valor dos experimentos e o valor calculado pelo modelo. A escolha do procedimento de otimização influencia a taxa de convergência e o tempo de computação necessários (SØRENSEN et al., 1979).

Nos trabalhos encontrados na literatura que utilizam modelos de energia de Gibbs em excesso, a forma da FO varia bastante de autor para autor. Ela depende basicamente do tipo de dados que estão sendo utilizados para a estimação, das dificuldades numéricas e também da intenção do respectivo autor. Por exemplo, Malanowzki et al. (1981) testaram a capacidade de predição do modelo UNIQUAC para representar simultaneamente VLE, LLE e  $h^E$ . Para isso optaram por representar a FO como uma soma dos desvios da seguinte forma:

$$FO = FO_{VLE} + FO_{LLE} + FO_{h^E} \quad (2.21)$$

onde um desvio qualquer ( $FO_k$ ) é dado pela diferença quadrática entre o respectivo dado experimental ( $\chi_i^{exp}$ ) e o calculado ( $\chi_i^{calc}$ ), ponderado pelo desvio padrão ( $\sigma_i^2$ ) do respectivo experimento, considerando-se que os erros seguem uma distribuição gaussiana e independente (método da máxima verossimilhança).

$$FO_k = \sum_i \frac{(\chi_i^{exp} - \chi_i^{calc})^2}{\sigma_i^2} \quad (2.22)$$

Nos trabalhos do UNIFAC, geralmente uma função objetivo semelhante à Equação 2.22 é utilizada. Em Skjold-Jorgensen et al. (1979), a FO é calculada pela diferença quadrática entre o logaritmo natural dos coeficientes de atividade para dados de VLE:

$$FO = \sum_i [\ln \gamma_i^{exp} - \ln \gamma_i^{calc}]^2 \quad (2.23)$$

Já em Hansen et al. (1991), a estimação de parâmetros foi realizada utilizando um método de mínimos quadrados ponderados, levando em conta as diferenças para a com-

posição da fase vapor e a pressão de bolha, conforme a equação Equação 2.24.

$$FO = \sum_{\text{VLE}} \left[ \frac{(y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{calc}})^2}{\sigma_y^2} + \frac{(P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}})^2}{\sigma_P^2} \right] \quad (2.24)$$

Sørensen et al. (1979) mostra várias possibilidades de função objetivo para a parametrização de um modelo com dados de LLE. Segundo os autores, a FO pode ser escrita, de forma geral, na forma de diferenças de atividade ou de composição das fases:

$$FO = \sum_k \sum_i w_{ik} (a_{ik}^{\text{exp}} - a_{ik}^{\text{calc}})^2 \quad (2.25a)$$

$$FO = \sum_k \sum_j \sum_i w_{ijk} (x_{ijk}^{\text{exp}} - x_{ijk}^{\text{calc}})^2 \quad (2.25b)$$

onde  $i = 1, \dots, N$  (componentes);  $j = \alpha, \dots, \pi$  (fases em equilíbrio);  $k = 1, \dots, M$  (linhas de amarração);  $a_i$  é a atividade, definida por  $a_i \equiv \gamma_i \cdot x_i$ ;  $x_i$  são as composições;  $w_{ijk}$  representa os *pesos* para cada ponto experimental.

Um *peso* é, geralmente, um fator empírico, particular para cada dado experimental, que multiplica as diferenças entre os dados, de modo que as contribuições destes sejam adequadamente relevantes para a função objetivo.

As FO com base no critério de isoatividade sofrem com a desvantagem de que a minimização da diferença entre as atividades não garante a minimização das distâncias entre as frações molares experimentais e calculadas, o que é o desejado na maioria das vezes. Deste modo, as funções objetivo escritas em termos de concentrações tendem a gerar resultados melhores. Entretanto, a equação Equação 2.25b é computacionalmente mais complicada do que a equação Equação 2.25a. Ela contém as frações molares que, para um determinado conjunto de parâmetros, devem ser calculadas para cada linha de amarração; ou seja, é necessário um procedimento interno para o cálculo do LLE e isto exige esforço e tempo computacionais muito maiores. Apesar disso, no trabalho de Magnussen et al. (1981), os autores escrevem a sua FO com base nas diferenças de composição das fases.

No trabalho original do UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1975), os autores não especificam qual o algoritmo de otimização é utilizado para estimar os parâmetros

do modelo. Sørensen et al. (1979), Gmehling (2009) utilizam o método de busca local (Nelder-Mead), por ser mais robusto, no início da otimização e o algoritmo de Levenberg-Marquardt para refinar o resultado perto do ótimo. Em Magnussen et al. (1981), Hansen et al. (1991), os autores utilizam Levenberg-Marquardt por ser mais rápido.

## 2.5 Dados Experimentais

Além de definir a função objetivo, é necessário ter dados experimentais para se utilizar na estimação de parâmetros. Tais dados podem ser obtidos tanto pelo próprio autor, no caso de serem realizados experimentos para este fim, ou consultados em alguma bibliografia. A compilação de dados experimentais presentes na literatura exige um olhar crítico do compilador sobre a confiabilidade dos experimentos. Dados de VLE, por exemplo, possuem testes de consistência termodinâmica para a sua verificação, ou seja, conjuntos que apresentem inconsistências podem ser identificados e descartados. Entretanto, conforme comentado anteriormente, não há testes de consistência termodinâmica para dados de LLE, uma vez que estes utilizam apenas o critério da isoatividade.

Neste trabalho, escolheu-se estudar dois conjuntos de misturas industrialmente relevantes: hidrocarbonetos + n-formilmorfolina (NFM) e hidrocarbonetos + água. Segundo Ghaee (2008), o NFM tem sido utilizado com sucesso na destilação extrativa de aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos. Além disso, as misturas líquidas de hidrocarboneto + NFM são parcialmente miscíveis e podem ser modeladas sem considerar-se as ligações de hidrogênio. Ou seja, apesar de o NFM ser uma molécula altamente polar, assume-se que esta não se auto-associa e que naturalmente não se associa com outros hidrocarbonetos. Isto está de acordo com os estudos de Salman et al. (1987), Salman e Shams (2011), que investigaram misturas de NFM e álcoois. Nestes trabalhos, foi descrita somente a energia de associação cruzada entre o NFM e os álcoois, mas não a auto-associação entre as moléculas de NFM.

Ko et al. (2002), Ko et al. (2003), Na et al. (2003), Wang et al. (2012b) publicaram diversos dados de LLE para misturas binárias de alcanos lineares e cíclicos com NFM e

Wang et al. (2012a) publicou dados de LLE ternário para o sistema NFM + etilbenzeno + 2,2,4-trimetilpentano a 1 atm e diversas temperaturas. Também, foram encontrados dados de LLE para sistemas ternários de NFM + aromático + alcano em DongChu et al. (2007), Mahmoudi e Lotfollahi (2010).

O conhecimento do equilíbrio de fases para os sistemas de hidrocarbonetos e água é de suma importância em refinarias e plantas petroquímicas na concepção, controle e otimização de produtos e processos (POLAK; LU, 1973). Em geral, a miscibilidade mútua destas misturas é muito baixa, entretanto uma ideia aproximada da quantidade de hidrocarbonetos contida numa corrente de água de processo, por exemplo, é bastante relevante.

Nos sistemas hidrocarboneto-água, a auto-associação das moléculas de água deve ser levada em consideração, bem como a interação entre os sítios receptores de ligação de hidrogênio presentes nos anéis aromáticos e os sítios doadores na água (TSONOPOULOS, 2001; OLIVEIRA et al., 2007). Além disso, um comportamento bastante particular, observado experimentalmente, é a ocorrência de um mínimo de solubilidade, à temperatura ambiente, dos hidrocarbonetos na fase aquosa. Ou seja, a solubilidade diminui com o aumento de temperatura até um mínimo e depois aumenta com o aumento da temperatura; na fase orgânica, a solubilidade da água aumenta monotonamente com a temperatura (POLAK; LU, 1973; TSONOPOULOS, 2001; KLAMT, 2003).

Segundo Polak e Lu (1973), Huibers e Katritzky (1998), Klamt (2003), é muito difícil encontrar dados confiáveis de solubilidade mútua de hidrocarbonetos em água na literatura mais antiga e os dados experimentais muitas vezes diferem consideravelmente de autor para autor. O IUPAC-NIST *Solubility Data Series* publicou uma série de 12 trabalhos estudando dados de solubilidade mútua de hidrocarbonetos em água. Os autores dizem ter mapeado todos os dados publicados até o final de 2002. Além disso, foi feita uma análise crítica de tais pontos experimentais, utilizando como referência equações empíricas interpoladas para hidrocarbonetos e água. Atribuiu-se, então, conceitos para cada ponto experimental:

- R (*Reliable*) – se pelo menos dois pontos experimentais medidos por laboratórios diferentes concordam em um intervalo de 30% entre si e com a

referência;

- T (*Tentative*) – se um ponto experimental medido por um laboratório concorda com a referência em um intervalo de 30%, mas não com outros pontos de outros laboratórios;
- D (*Doubtfull*) – caso um ou mais dados discordem entre si ou com a referência em mais de 30%.

Na presente dissertação, apenas os pontos marcados com R e T (IUPAC–NIST), bem como os dados de hidrocarbonetos e NFM serão utilizados para a estimação dos parâmetros do modelo F-SAC. Adicionalmente, será também utilizada a biblioteca de dados experimentais para IDAC e VLE coletada em trabalhos anteriores do grupo (GERBER; SOARES, 2010; SOARES, 2011; GERBER; SOARES, 2012; GERBER; SOARES, 2013; SOARES; GERBER, 2013; SOARES et al., 2013).



# Capítulo 3

## Metodologia

### 3.1 F-SAC: Modificação e Extensão

Originalmente, os parâmetros do F-SAC foram estimados apenas com dados experimentais de coeficiente de atividade à diluição infinita (IDAC) para diversas misturas abrangendo um intervalo de 250 a 450 K. Além disso, foram utilizados dados de equilíbrio líquido-vapor (VLE) para o sistema etanol-água. No presente trabalho, estendeu-se o modelo de modo a levar também em consideração sistemas que apresentem equilíbrio líquido-líquido (LLE).

Foram considerados dados de misturas binárias e, em alguns casos ternárias, de hidrocarbonetos e água e hidrocarbonetos e n-formilmorfolina (NFM). Deste modo, alguns dos parâmetros para os grupos apresentados nos trabalhos originais foram modificados, adicionou-se novos grupos e uma modificação na equação que calcula a energia de interação entre dois segmentos quaisquer ( $m$  e  $n$ ) foi desenvolvida.

Neste capítulo e no Capítulo 4, o modelo original, conforme publicado em Soares e Gerber (2013), Soares et al. (2013) será referido simplesmente por F-SAC e o modelo resultante das modificações propostas no presente trabalho será tratado por F-SAC\*. A formulação completa do F-SAC encontra-se no Apêndice A. Nesta dissertação, sugere-se modificações na equação que calcula a energia de interação entre dois segmentos de superfície em contato, como segue:

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \theta(m, n, T) \frac{\alpha'(\sigma_m + \sigma_n)^2}{2} + \frac{E^{\text{HB}}(\sigma_m, \sigma_n, T)}{2} \quad (3.1)$$

onde  $\theta(m, n, T)$  e  $E^{\text{HB}}(\sigma_m, \sigma_n, T)$  são modificações empíricas que introduzem uma maior

dependência do modelo com a temperatura.

A versão original da Equação 3.1 está apresentada na Equação A.13 e os efeitos da modificação proposta são detalhados nas seções que seguem.

### 3.1.1 Modificação: Misturas sem Associação

A Figura 3.1, publicada por Soares e Gerber (2013) mostra alguns desvios do F-SAC ( $\ln \gamma_{i,\text{exp}}^\infty - \ln \gamma_{i,\text{calc}}^\infty$ ), em função da temperatura, para misturas sem associação. A inclinação negativa do ajuste linear (linha contínua) sugere um pequeno erro sistemático do modelo, principalmente em baixas ( $\leq 280 \text{ K}$ ) e altas temperaturas ( $\geq 380 \text{ K}$ ). Apesar disso, o coeficiente de correlação linear foi de 0,044, indicando que apenas uma pequena percentagem dos desvios poderia ser explicada pela temperatura.

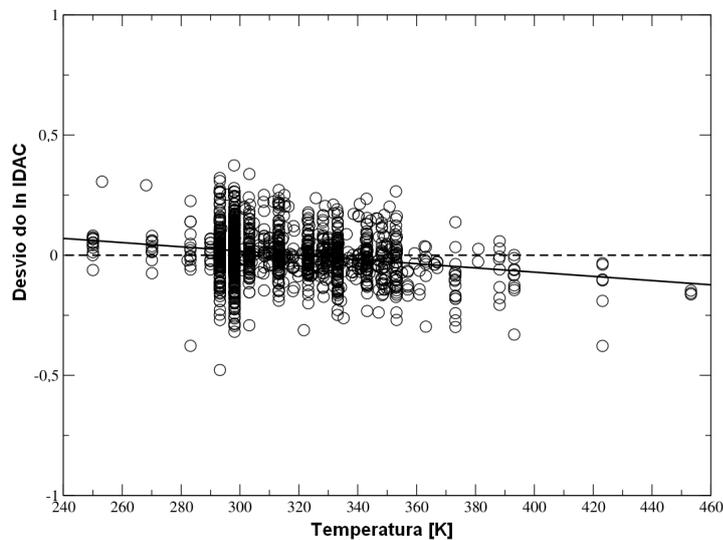


Figura 3.1: Desvios para o IDAC em função da temperatura utilizando o F-SAC. A linha sólida representa um ajuste linear. Fonte: Soares e Gerber (2013).

Soares e Gerber (2013) sugerem que a introdução de algum parâmetro no modelo pode remediar este efeito. Similarmente ao proposto no trabalho de Staudt e Soares (2012), quando os autores desenvolveram uma nova regra de mistura para equações cúbicas, inspirado pelo comportamento típico observado na expansão isobárica

de líquidos, propõe-se que  $\theta(m, n, T)$  seja dado por:

$$\theta(m, n, T) = \exp [-\beta_{m,n}(T - T_0)] \quad (3.2)$$

onde  $T_0$  é uma temperatura de referência; e  $\beta_{m,n}$  é um parâmetro empírico que introduz uma dependência maior com a temperatura. Inicialmente é sugerido que este parâmetro seja dado pela seguinte regra de combinação:

$$\beta_{m,n} = \frac{\beta_m + \beta_n}{2} \quad (3.3)$$

onde  $\beta_m$  e  $\beta_n$  são os parâmetros para os grupos  $m$  e  $n$ , respectivamente.

A regra de combinação dada pela Equação 3.3 foi escolhida por ser simples. Tomando-se aproximadamente a média de temperaturas presentes na Figura 3.1, escolheu-se  $T_0 = 323,15$  K para a Equação 3.3. Esta temperatura não só é aproximadamente uma temperatura média dos dados de IDAC, bem como LLE.

### 3.1.2 Modificação: Misturas com Associação

Para as misturas cujos componentes possuem pelo menos um sítio doador e um receptor de ligações de hidrogênio, ou seja, que sofrem associação, o termo  $E^{\text{HB}}$  calcula a energia devido à interação por ligação de hidrogênio. Na versão original do F-SAC que contempla misturas associativas, esta energia de interação é dada apenas por um parâmetro binário, constante para cada par doador–receptor.

A Figura 3.2, publicada em Soares et al. (2013), ilustra a solubilidade mútua de dois alcanos e água, através de dados experimentais e calculados com o F-SAC. Conforme pode-se observar, o modelo conseguiu prever bem a ordem de grandeza das solubilidades. Entretanto, a dependência com a temperatura difere bastante dos dados experimentais.

Similar ao adotado para a contribuição sem associação, propõe-se neste trabalho que  $E^{\text{HB}}$  seja uma função da temperatura, da seguinte maneira:

$$E^{\text{HB}}(\sigma_m, \sigma_n, T) = \theta^{\text{HB}}(\sigma_m, \sigma_n, T) E_0^{\text{HB}}(\sigma_m, \sigma_n) \quad (3.4)$$

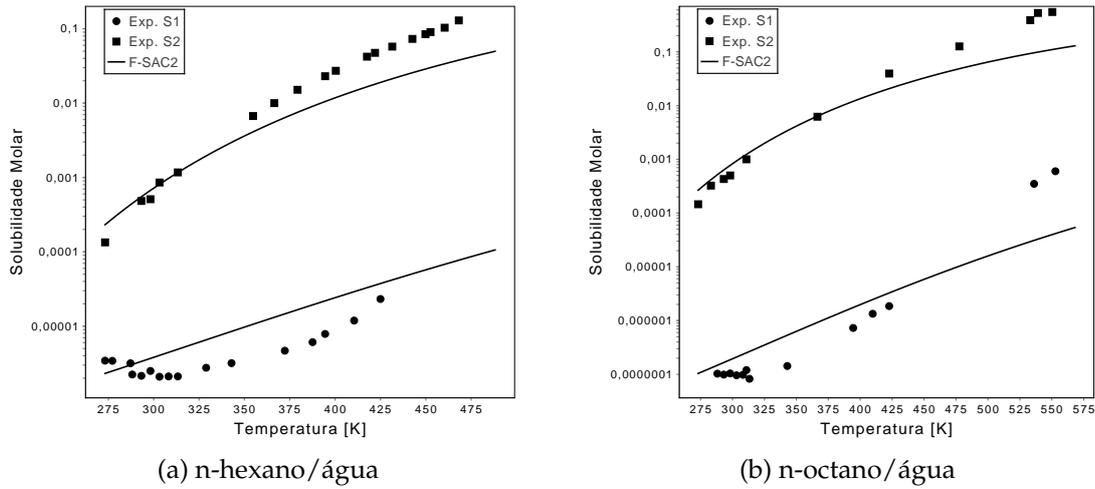


Figura 3.2: Solubilidade mútua de dois sistemas alcano/água (S1) e água/alcano (S2) utilizando o modelo F-SAC original. Adaptado da fonte: Soares et al. (2013).

onde  $\theta^{\text{HB}}(\sigma_m, \sigma_n, T)$  introduz uma dependência da energia de ligação de hidrogênio com a temperatura, descrita como segue:

$$\theta^{\text{HB}}(\sigma_m, \sigma_n, T) = \exp[-\beta_{m,n}^{\text{HB}}(T - T_o)] \quad (3.5)$$

onde  $T_o$  é uma temperatura de referência, aqui a mesma dada pela Equação 3.3 e  $\beta_{m,n}^{\text{HB}}$  é um parâmetro binário, aqui introduzido para cada par doador-receptor de ligação de hidrogênio. Desta forma,  $E_o^{\text{HB}}(\sigma_m, \sigma_n)$  representa a energia de ligação de hidrogênio para  $T = T_o$ .

O parâmetro binário  $\beta_{m,n}^{\text{HB}}$  deve ser ajustado com dados experimentais em uma larga faixa de temperatura para cada par doador-receptor. Caso tais dados não estejam disponíveis,  $\beta_{m,n}^{\text{HB}}$  pode ser assumido como zero e nenhuma correção adicional com a temperatura será considerada, resultando no modelo original de Soares et al. (2013), com  $E^{\text{HB}}(\sigma_m, \sigma_n, T) = E_o^{\text{HB}}(\sigma_m, \sigma_n)$ .

### 3.1.3 Extensão: Novos Grupos e Subgrupos

A Figura 3.3 mostra a representação COSMO da molécula de NFM ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ ), onde o átomo de oxigênio é representado em vermelho, o de nitrogênio em azul e o restante são carbonos e hidrogênios. Na parametrização F-SAC, não havia os grupos necessários para representá-la, de modo que novos grupos e subgrupos foram criados.

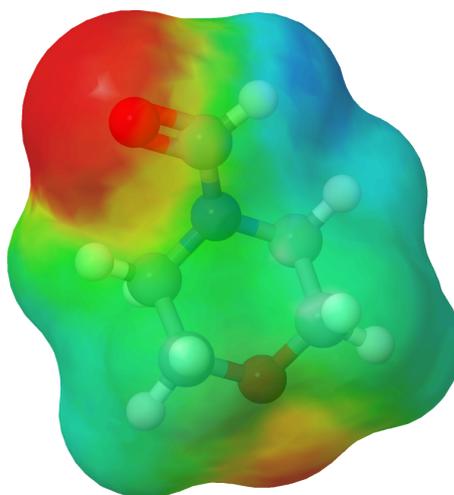


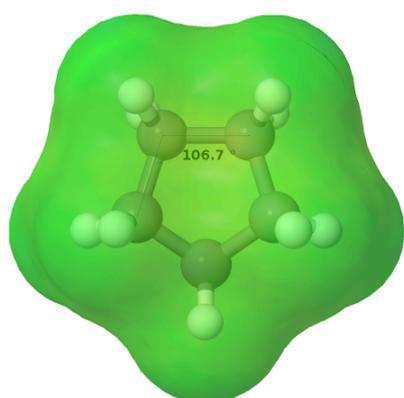
Figura 3.3: Molécula de NFM e sua representação COSMO.

Ao correlacionar dados experimentais de hidrocarbonetos + NFM com o modelo UNIFAC (Do), Liu et al. (2012), Wang et al. (2012b) utilizaram apenas um grupo para descrever o NFM. Segundo os autores, foram feitos testes considerando a molécula como sendo um grupo único e fragmentada em dois grupos. A conclusão foi que resultados mais precisos são obtidos tratando o NFM como um único grupo no modelo UNIFAC (Do), em vez de dois ou mais grupos. Entretanto, este é provavelmente um resultado circunstancial devido a possíveis dificuldades no processo de otimização de parâmetros, uma vez que mais grupos significam mais parâmetros e portanto, maior capacidade de correlação.

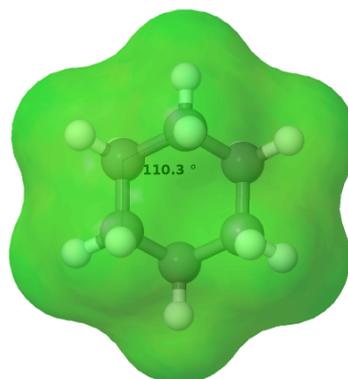
No presente trabalho, testes preliminares mostraram que resultados mais precisos são possíveis com F-SAC quando a molécula de NFM é fragmentada em dois grupos,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2^{\text{NFM}}$  e  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NCHO}^{\text{NFM}}$ . Os sobrescritos NFM são usados aqui para enfatizar que os parâmetros para estes dois grupos foram estimados com dados de NFM apenas e resultados pobres podem ser obtidos se estes grupos forem re-utilizados para outras substâncias.

Na reestimação dos parâmetros dos grupos já existentes, os cicloalcanos (c- $\text{CH}_2$ ) passaram a ser um novo grupo, ou seja, não fazem mais parte do grupo dos alcanos não-cíclicos ( $\text{CH}_2$ ). A Figura 3.4 mostra cicloalcanos com 5, 6, 7 e 8 carbonos e os respectivos ângulos da ligação entre 3 carbonos vizinhos. Conforme pode-se observar,

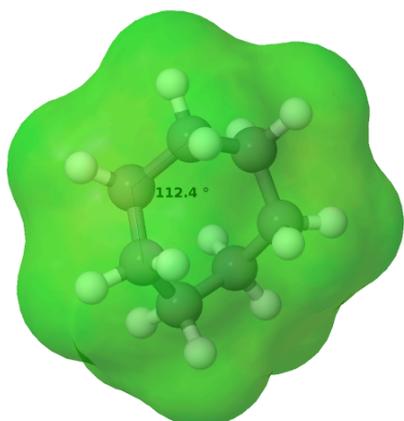
os ângulos variam para cada molécula e, a rigor, segundo as regras do F-SAC (ver Subseção 2.3.3), não poderia utilizar-se um mesmo grupo para representar todos os ciclos. Entretanto, isto geraria um número grande de novos grupos e, portanto, muitos parâmetros a mais a serem estimados.



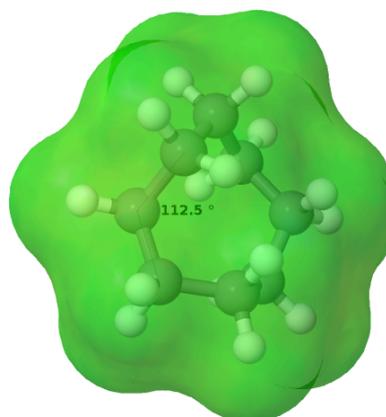
(a) Ciclopentano – ângulo de 106,7°



(b) Ciclohexano – ângulo de 110,3°



(c) Cicloheptano – ângulo de 112,4°



(d) Ciclooctano – ângulo de 112,5°

Figura 3.4: Representação COSMO e respectivos ângulos de ligação entre 3 carbonos vizinhos no ciclo para 4 cicloalcanos.

A fim de evitar um número elevado de parâmetros, escolheu-se por representá-los com apenas um grupo, pois considera-se a diferença de ângulos muito pequena. A única ressalva foi feita na criação de um subgrupo específico para os ciclopentanos,  $c\text{-CH}_2(5)$ , pois isto permite uma melhor correlação dos dados experimentais. Observa-se pela Figura 3.4 que o ângulo para este subgrupo é o que mais difere com relação aos

outros.

## 3.2 Estimação de Parâmetros

Para estimar os parâmetros do modelo, a função objetivo (FO) deve ser escrita de maneira a levar em consideração os dados de IDAC e de LLE, seguindo uma ideia semelhante ao descrito por Malanowzki et al. (1981):

$$FO = AAD_{IDAC} + w \times AAD_{LLE} \quad (3.6)$$

onde  $AAD_{IDAC}$  e  $AAD_{LLE}$  são os desvios médios absolutos (*AAD – Absolute Average Deviation*) com relação aos dados de IDAC e LLE, respectivamente;  $w$  é um peso, já mencionado anteriormente.

Escolheu-se o valor de 10 para o  $w$  com base na experiência desenvolvida durante este trabalho, conforme descrito a seguir. Inicialmente, o peso não foi adicionado à FO, o que equivale a  $w = 1$ . Entretanto, os dados de IDAC e LLE não foram igualmente relevantes na estimação dos parâmetros, de modo que tornou-se necessária a introdução do peso, seguindo o seguinte raciocínio: um desvio médio absoluto de 0,1 para  $AAD_{IDAC}$  é aceitável, enquanto que este mesmo valor é muito alto para  $AAD_{LLE}$ . Por outro lado,  $AAD_{LLE} = 0,01$  é razoável, portanto, adotou-se  $w = 10$ , de modo que os experimentos de IDAC e LLE sejam similarmente relevantes para a função objetivo.

Geralmente nos trabalhos do UNIFAC, a estimação de parâmetros é repetida algumas vezes, variando-se os pesos (GMEHLING, 2009). Neste trabalho, entretanto, este foi arbitrado como 10 e, haja vista os bons resultados apresentados no Capítulo 4, considerou-se suficiente. Acredita-se que o uso de um  $w$  diferente alteraria o mínimo da FO, entretanto, seria necessária uma análise de sensibilidade desta com relação ao  $w$ , o que demandaria um esforço elevado apenas para melhorar imperceptivelmente os resultados. Desta forma, a análise de sensibilidade não foi realizada, sendo a influência de  $w$  na função objetivo deixada para ser estudada em trabalhos futuros.

Conforme Soares e Gerber (2013), Soares et al. (2013), o desvio com relação ao

IDAC pode ser considerado utilizando a seguinte equação:

$$AAD_{IDAC} = \frac{1}{NP} \sum_i \left| \ln \gamma_{i,exp}^{\infty} - \ln \gamma_{i,model}^{\infty} \right| \quad (3.7)$$

onde NP é o número de pontos experimentais;  $\gamma_{i,exp}^{\infty}$  e  $\gamma_{i,calc}^{\infty}$  são os coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e calculados, respectivamente.

Geralmente,  $AAD_{IDAC}$  é escrito levando em consideração o desvio quadrático entre os pontos experimentais e calculados em vez do módulo (ver Seção 2.4). Entretanto, na comparação entre os dados experimentais, os trabalhos mostram os desvios sem o quadrado, ou seja, são apresentados sub-ótimos da função objetivo. Neste trabalho, a fim de que a FO e os resultados mostrados no Capítulo 4 sejam consistentes, optou-se por utilizar  $AAD_{IDAC}$  no forma da Equação 3.7.

O maior desafio neste trabalho é escrever uma  $AAD_{LLE}$  de maneira que os dados de líquido-líquido sejam incluídos na estimação de parâmetros. Inicialmente, propôs-se uma equação para os desvios nos coeficientes de atividade na fase líquida, baseado no equacionamento mostrado por Sørensen et al. (1979). Desta forma, partindo da isoatividade para uma mistura binária, pode-se reescrever o sistema de equações dado pela Equação 2.12 como segue:

$$\frac{\gamma_i^{\alpha}}{\gamma_i^{\beta}} = \frac{x_i^{\beta}}{x_i^{\alpha}} \quad (3.8)$$

Com isso, se o modelo F-SAC for utilizado para calcular os coeficientes de atividade utilizando as frações molares *experimentais*, tem-se:

$$AAD_{LLE} = \frac{1}{NP} \left| \ln \left( \frac{\gamma_i^{\alpha,calc}}{\gamma_i^{\beta,calc}} \right) - \ln \left( \frac{x_i^{\beta,exp}}{x_i^{\alpha,exp}} \right) \right| \quad (3.9)$$

onde  $\gamma_i^{\alpha,calc}$  e  $\gamma_i^{\beta,calc}$  são, respectivamente, os coeficientes de atividade do componente  $i$  nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , calculados utilizando as composições *experimentais* das respectivas fases ( $x_i^{\alpha,exp}$  e  $x_i^{\beta,exp}$ ).

A Equação 3.9 mostrou-se promissora no início, pois permite a estimação de parâmetros com um baixo custo computacional, ou seja, para um determinado conjunto de parâmetros, as composições das fases não precisam ser calculadas para cada linha de amarração. Entretanto, conforme discutido anteriormente, ela não representa exatamente as linhas de amarração, ou seja, não representa as distâncias reais entre as

frações molares experimentais e calculadas. Além disso, observou-se várias dificuldades na estimação de parâmetros, as quais serão descritas a seguir.

Para sistemas em que a miscibilidade aumenta consideravelmente com a temperatura, a Equação 3.9 não leva em consideração de maneira correta estas solubilidades, de modo que a fase diluída tem maior importância na FO. Da mesma maneira, para os casos em que uma das fases é bem mais diluída do que a outra, ela também falha. Finalmente, para sistemas muito diluídos, ela também é pouco efetiva, pois não leva em consideração a baixa solubilidade. Portanto, decidiu-se abandonar esta equação e escrever uma baseada nas frações molares.

A equação baseada na diferença de frações molares é escrita, então, da seguinte forma:

$$\text{AAD}_{\text{LLE}} = \frac{1}{\text{NP}} \sum_i \{|x_{i,\text{exp}}^\alpha - x_{i,\text{calc}}^\alpha| + |x_{i,\text{exp}}^\beta - x_{i,\text{calc}}^\beta|\} \quad (3.10)$$

onde  $x_{i,\text{exp}}^\alpha$ ,  $x_{i,\text{calc}}^\alpha$ ,  $x_{i,\text{exp}}^\beta$  e  $x_{i,\text{calc}}^\beta$  são as frações molares, experimental e calculada, do componente  $i$  nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. A Equação 3.10 foi bastante efetiva na estimação de uma parte dos parâmetros deste trabalho. Entretanto, para sistemas pouco solúveis (muito diluídos), o problema das baixas concentrações não foi contornado.

Por exemplo, para uma mistura cuja solubilidade é  $10^{-5}$  e o modelo calcula  $x = 10^{-3}$ ,  $\text{AAD}_{\text{LLE}} \approx 10^{-3}$ , ou seja, esta diferença praticamente não terá contribuição na FO. Neste caso,  $\text{AAD}_{\text{LLE}}$  deve ser escrita de maneira a levar em consideração os efeitos das baixas concentrações e isto é obtido utilizando-se os *logaritmos naturais* das diferenças entre concentrações, como segue:

$$\text{AAD}_{\text{LLE}} = \frac{1}{\text{NP}} \sum_i \left| \ln x_{i,\text{exp}}^\infty - \ln x_{i,\text{calc}}^\infty \right| \quad (3.11)$$

onde  $x_{i,\text{exp}}^\infty$  e  $x_{i,\text{calc}}^\infty$  são as frações molares experimentais e calculadas do componente  $i$  em baixa concentração na respectiva fase.

Deste modo, foi necessário arbitrar uma determinada solubilidade limite (neste caso,  $10^{-2}$ ) de modo que frações molares menores que esta indiquem as soluções muito diluídas. Portanto, na programação do código computacional que calcula a FO existe uma cláusula condicional que especifica qual  $\text{AAD}_{\text{LLE}}$  será utilizada. Caso uma fase

$\alpha$  qualquer não seja muito diluída ( $x_1^\alpha$  e  $x_2^\alpha \geq 10^{-2}$ ), utiliza-se a Equação 3.10, caso contrário, utiliza-se a Equação 3.11. A explicação para utilizar  $AAD_{LLE}$  na forma das Equações 3.10 e 3.11 (módulo dos desvios) é a mesma explicação para a Equação 3.7, conforme discutido anteriormente.

Para minimizar a FO dada pela Equação 3.6, utilizou-se o algoritmo de busca local simplex (Nelder-Mead). O algoritmo em questão foi escolhido por ser um método de otimização robusto e que não requer derivadas, uma vez que o modelo F-SAC é altamente não-linear e possui um cálculo iterativo interno que deve convergir, portanto há dificuldade de obter-se uma derivada analítica. Foram feitas tentativas para calcular pelo menos o gradiente (derivada primeira) numérico por perturbação, entretanto o resultado obtido foi pouco confiável. Além disso, a precisão interna do modelo é de  $10^{-6}$ , logo espera-se uma precisão menor do que esta para a derivada.

Finalmente, as restrições do modelo são:

- $Q_k^+, Q_k^-, \sigma_k^+ \geq 0$ ;
- $\sigma_k^+ \leq \sigma_k^{max}$
- $\sigma_k^- \geq -\sigma_k^{max}$
- $Q_k^\circ = Q_k - Q_k^+ - Q_k^-$
- $\sigma_k^- = -\sigma_k^+ Q_k^+ / Q_k^-$

onde  $\sigma_k^{max} = 0.025 \text{ e}/\text{Å}^2$ . Além disso, restringe-se parâmetros que gerem um perfil  $\sigma$  com valores de áreas negativas para as substâncias. As restrições de desigualdade aparecem no algoritmo na forma de penalidades, ou seja, o conjunto de parâmetros que viola alguma restrição *não calcula* a função objetivo pela Equação 3.6, apenas assinala um valor elevado para esta, de modo que o algoritmo de otimização evite tal região de parâmetros.

Como o modelo considerado é altamente não linear, espera-se que o problema de estimação de parâmetros apresente múltiplos mínimos. Desta forma, não é possível estimar todos os parâmetros com todos os dados experimentais de uma só vez,

devido à não convergência do algoritmo. Possíveis causas para essa não convergência são o otimizador implementado, que não consegue lidar com problemas de muitos parâmetros, e, principalmente, a grande complexidade do problema.

Para superar as dificuldades, os parâmetros são estimados aos poucos de cada vez, ou seja, para um conjunto de dados, estima-se uma parte dos parâmetros, mantendo-se os outros fixos. Depois fixa-se o valor encontrado destes parâmetros e estima-se os restantes e segue-se refinando o modelo. Quando necessário, após a adição de um novo conjunto de dados, os parâmetros dos grupos previamente adicionados foram re-estimados. Cada procedimento de estimação leva, em média, 10 minutos para finalizar. Além disso, é necessário o trabalho de análise dos resultados, através das figuras dos dados experimentais contra os calculados, para inferir se o conjunto de parâmetros gerou em resultados melhores do que os anteriores.

A Figura 3.5 mostra a tela principal da interface gráfica F-SAC *Optimizer*, escrita na linguagem computacional JAVA. Esta interface foi criada pelo autor durante o desenvolvimento deste trabalho e mostrou-se imprescindível para a obtenção dos parâmetros do modelo e verificação dos resultados.

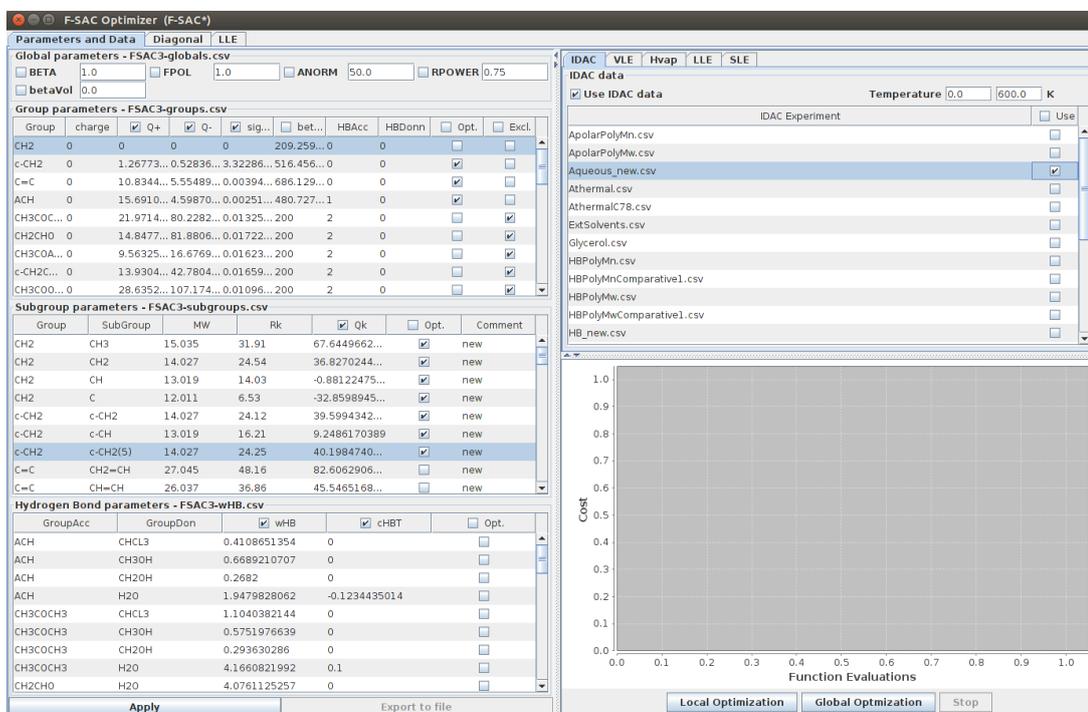


Figura 3.5: Tela inicial do F-SAC *Optimizer*.

O F-SAC *Optimizer* é composto por três abas, sendo que na principal (aba *Parameters and Data*) é possível escolher quais parâmetros serão estimados e quais experimentos serão utilizados. No painel da esquerda são colocados todos os parâmetros do modelo, os quais podem ser estimados utilizando os diversos dados experimentais apresentados no painel da direita, parte superior. No painel da direita, parte inferior, é possível acompanhar a evolução da função objetivo durante as iterações; com isso, pode-se avaliar se realmente houve alguma melhora nos resultados.

A aba *Diagonal* apresenta os resultados de IDAC e LLE. Para os dados de IDAC, é mostrado o *logaritmo natural* do IDAC calculado pelo modelo *versus* o *logaritmo natural* do IDAC experimental. Para LLE, é mostrado o *logaritmo natural* da fração molar calculada pelo modelo *versus* o *logaritmo natural* da fração molar experimental. Por fim, na aba *LLE*, é possível selecionar-se um experimento de LLE binário ou ternário e inspecionar o resultado do modelo.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Neste trabalho, 1130 pontos experimentais de LLE, coletados para 105 sistemas binários e 16 ternários, juntamente com um banco de dados disponível na literatura (GERBER; SOARES, 2010; SOARES, 2011; GERBER; SOARES, 2012; GERBER; SOARES, 2013; SOARES; GERBER, 2013; SOARES et al., 2013) para 815 dados de IDAC, foram utilizados para a estimação dos parâmetros do F-SAC\*. As correlações de IDAC e LLE, bem como previsões de VLE, usando os parâmetros do modelo F-SAC\*, estimados neste trabalho, serão apresentados nas Seções 4.1 – 4.4.

Os resultados foram comparados, quando possível, com as seguintes versões do UNIFAC: UNIFAC (Do) (JAKOB et al., 2006), UNIFAC (PSRK) (HORSTMANN et al., 2005), UNIFAC-LLE (MAGNUSSEN et al., 1981), UNIFAC-LLE-NFM (WANG et al., 2012b) e UNIFAC-VLE-NFM (LIU et al., 2012). O UNIFAC-LLE utiliza um equacionamento igual ao UNIFAC original, com parâmetros ajustados para LLE. Os outros modelos usam a formulação do UNIFAC (Do), apenas com diferentes matrizes de parâmetros. A variação PSRK foi ajustada para ser usado com a equação de estado SRK. O UNIFAC-LLE-NFM tem parâmetros estimados especificamente para LLE de misturas de alcanos e cicloalcanos com NFM, enquanto o UNIFAC-VLE-NFM contém parâmetros específicos para VLE de compostos aromáticos com NFM.

Os valores estimados para os 42 parâmetros dos grupos e dos subgrupos estudados estão apresentados na Tabela 4.1. Na Tabela 4.2, são apresentados os parâmetros binários estimados para os pares doador-receptor de ligações de hidrogênio estudados.

Tabela 4.1: Parâmetros do F-SAC\* estimados neste trabalho.

Grupo	$Q_k^+/\text{Å}^2$	$Q_k^-/\text{Å}^2$	$\sigma_k^+/\text{enm}^{-2}$	$\beta_k \times 10^6\text{K}$	Subgrupo	$R_k/\text{Å}^3$	$Q_k/\text{Å}^2$
CH <sub>2</sub>	0	0	0	209,26	CH <sub>3</sub>	31,91	67,64
					CH <sub>2</sub>	24,54	36,83
					CH	14,03	-0,88
					C	6,53	-32,86
c-CH <sub>2</sub>	1,27	0,53	0,0033	516,46	c-CH <sub>2</sub>	24,12	39,60
					c-CH	16,21	9,25
					c-CH <sub>2</sub> (5)	24,25	40,20
C=C	10,83	5,55	0,3945	686,13	CH <sub>2</sub> =CH	48,16	82,61
					CH=CH	36,86	45,55
					c-CH <sub>2</sub> =C	38,52	50,95
					CH=C	28,54	13,61
					c-CH=CH	36,86	59,61
ACH	15,69	4,60	0,2517	480,73	ACH	19,26	34,05
					AC	10,89	-0,52
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> <sup>NFM</sup>	11,48	34,87	0,4468	229,84	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> <sup>NFM</sup>	55,66	53,51
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NCHO <sup>NFM</sup>	15,76	28,81	1,8883	396,02	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NCHO <sup>NFM</sup>	99,70	175,64
H <sub>2</sub> O	30,23	15,11	0,5665	200	H <sub>2</sub> O	29,45	45,46

Tabela 4.2: Parâmetros de interação binária para ligações de hidrogênio, estimados neste trabalho.

Doador	Receptor	$E_o^{HB}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{m,n}^{HB} \times 10^6\text{K}$
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	5,79	1290,07
	ACH	1,95	-382,00

## 4.1 Resultados de IDAC

Os resultados de IDAC para misturas de hidrocarbonetos (alcanos, cicloalcanos, alcenos, cicloalcenos e aromáticos) podem ser observados na Figura 4.1. Os sistemas hidrocarboneto + NFM são mostrados na Figura 4.2 e hidrocarboneto + água na Figura 4.3. Nas Figuras 4.1 – 4.3, as linhas tracejadas acima e abaixo da diagonal representam, respectivamente, o desvio positivo e negativo de 1 unidade de *logaritmo natural*. A Tabela 4.3 resume os respectivos desvios ( $AAD_{IDAC}$ ).

Conforme pode-se observar, os resultados do modelo F-SAC\* mostraram, em geral, uma boa concordância com todos os dados experimentais. Na Figura 4.1, o UNIFAC (Do) apresentou melhores resultados e menores desvios. Entretanto, cabe-se ressaltar o número bem menor de dados simultâneos (apenas para os sistemas hidrocarboneto – hidrocarboneto) utilizados na estimação dos parâmetros do UNIFAC (Do).

Além disso, embora tenham sido colocados muito mais dados experimentais no F-SAC\*, os resultados da Figura 4.1 são muito parecidos com os resultados do F-SAC original. Isto indica a boa capacidade de correlação do modelo estudado.

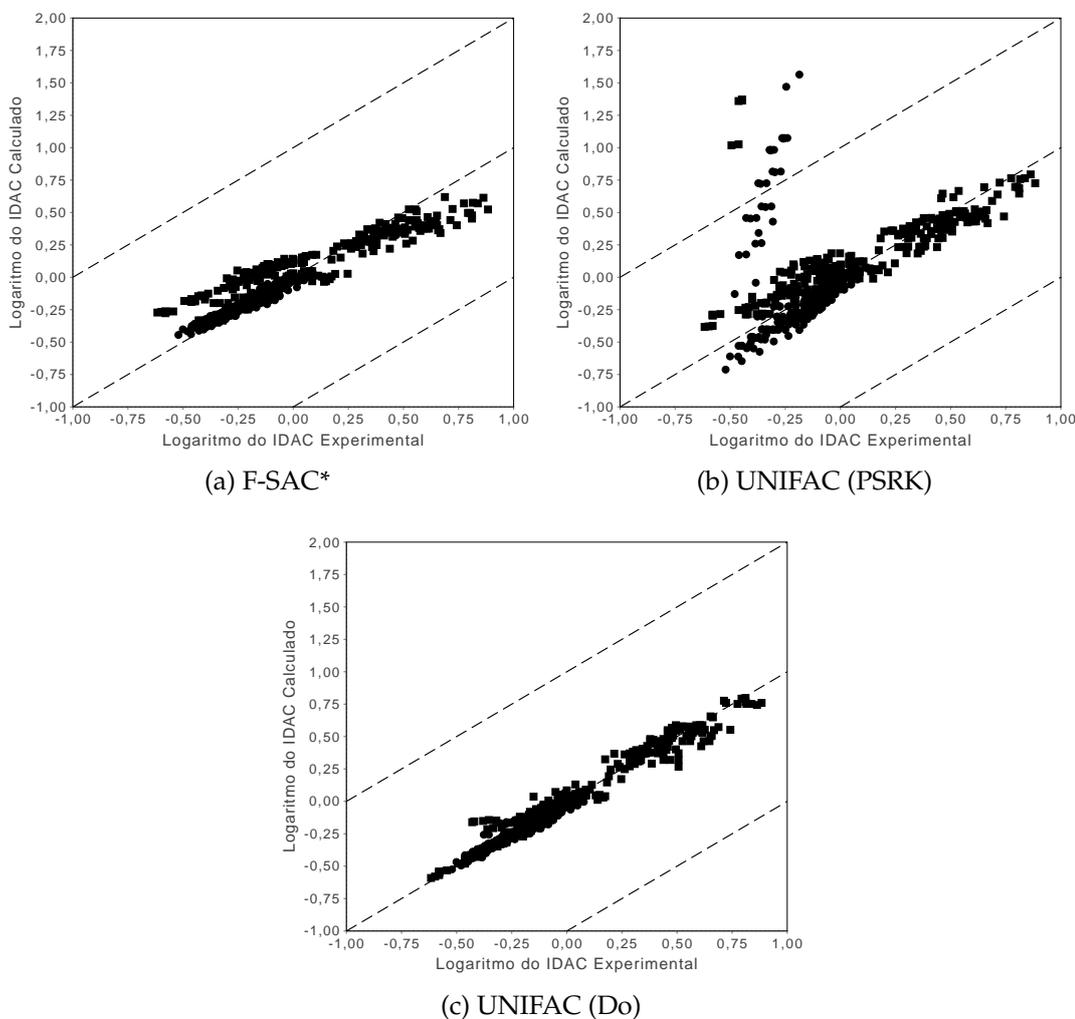


Figura 4.1: Logaritmo natural do IDAC experimental *versus* o logaritmo natural do IDAC calculado para misturas de hidrocarbonetos usando (a) 505 pontos experimentais para F-SAC\*; 499 pontos para (b) UNIFAC (PSRK) e (c) UNIFAC (Do).

Os resultados do F-SAC\* para os sistemas hidrocarboneto + NFM apresentaram um melhor ajuste com os dados experimentais. Inclusive, os resultados foram melhores que os modelos do tipo UNIFAC com parâmetros estimados somente com os sistemas em questão. É importante lembrar que, em Wang et al. (2012b), os parâmetros do modelo UNIFAC-LLE-NFM foram estimados para misturas contendo apenas

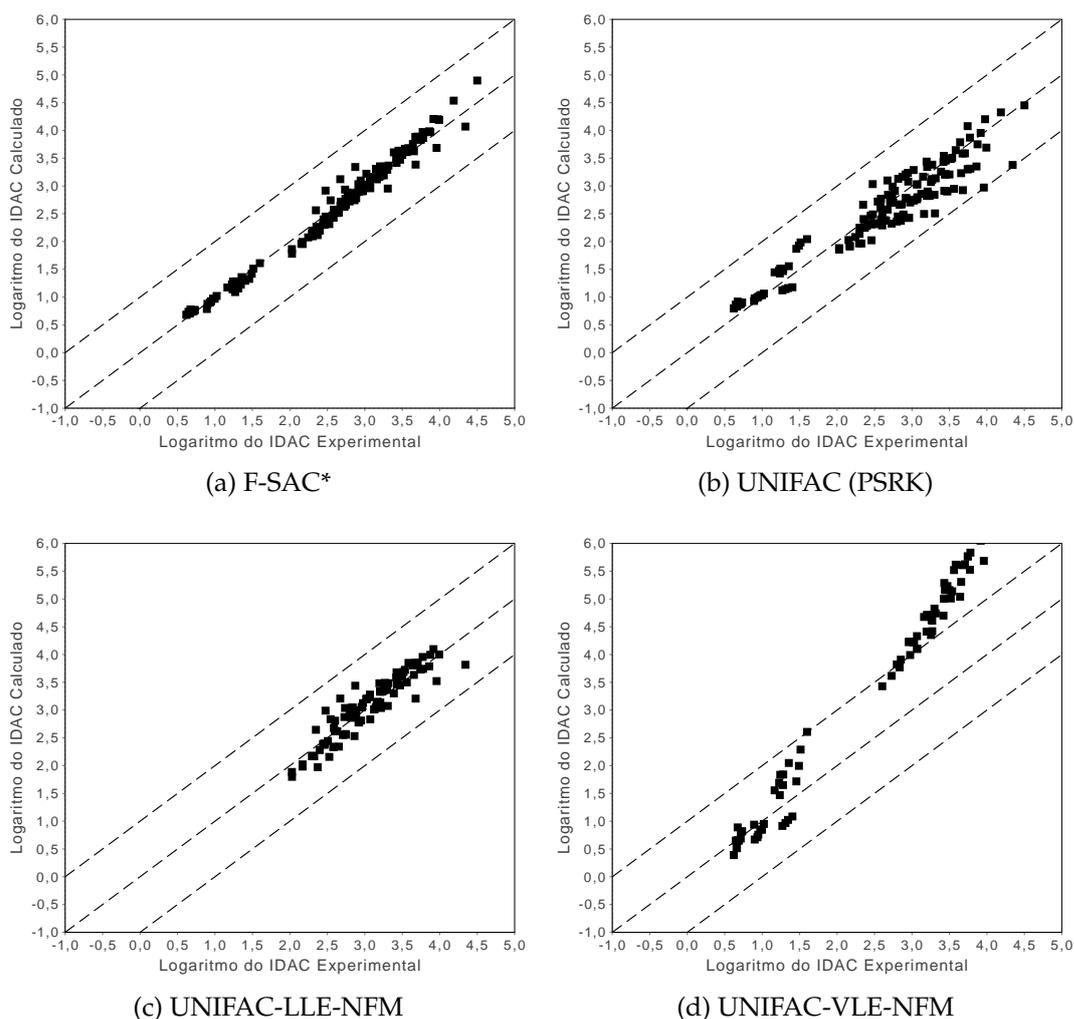


Figura 4.2: Logaritmo natural do IDAC experimental *versus* o logaritmo natural do IDAC calculado para 165 pontos experimentais de hidrocarbonetos com NFM usando (a) F-SAC\* e (b) UNIFAC (PSRK); (c) 107 pontos para UNIFAC-LLE-NFM; e (d) 91 pontos para UNIFAC-VLE-NFM.

alcanos ou cicloalcanos com NFM (nenhum aromático). Assim, as misturas que contêm alcenos e compostos aromáticos não estão presentes na diagonal para UNIFAC-LLE-NFM. Da mesma forma, os parâmetros do modelo UNIFAC-VLE-NFM foram estimados para as misturas que contêm apenas aromáticos com NFM (LIU et al., 2012). Logo, as misturas que contêm alcenos e cicloalcanos estão faltando nos resultados do UNIFAC-VLE-NFM. Alcanos lineares com misturas NFM aparecem nos resultados de UNIFAC-VLE-NFM e UNIFAC-LLE-NFM porque os grupos necessários estão presentes em ambos os parâmetros dos modelos.

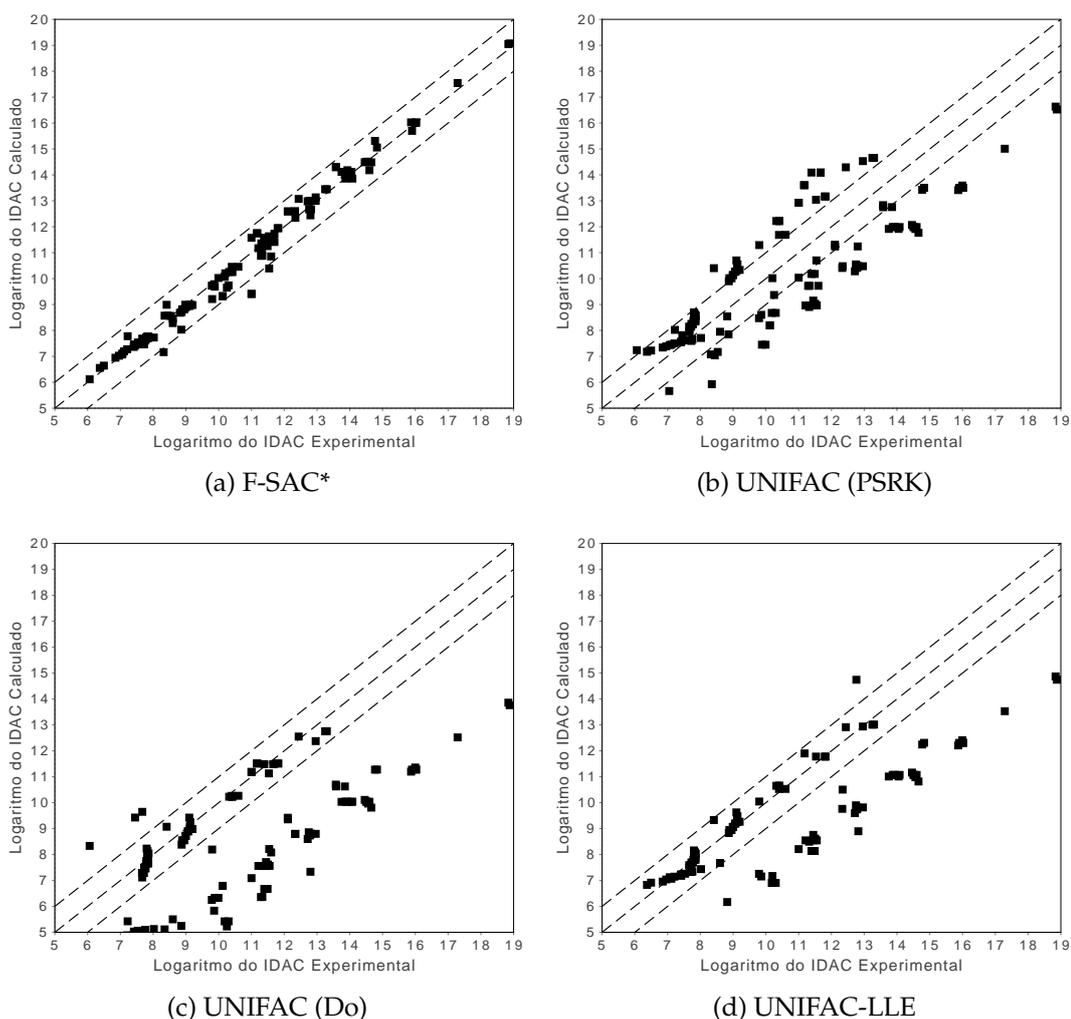


Figura 4.3: Logaritmo natural do IDAC experimental *versus* o logaritmo natural do IDAC calculado para sistemas de hidrocarbonetos com água usando a) 143 pontos experimentais para F-SAC\*; 138 pontos para b) UNIFAC (PSRK) e c) UNIFAC (Do); e d) 107 pontos para UNIFAC-LLE.

Para hidrocarbonetos + água, novamente o F-SAC\* correlacionou melhor os dados experimentais. Para estes casos, esperava-se que o UNIFAC (Do) apresentasse os piores resultados, uma vez que, segundo Jakob et al. (2006), os parâmetros para os hidrocarbonetos para este modelo foram estimados de modo a representar de maneira adequada VLE e miscibilidade mútua de sistemas álcool-água.

Ainda de acordo com Jakob et al. (2006), os modelos do tipo UNIFAC tendem a prever coeficientes de atividade muito menores do que os observados experimentalmente para os sistemas onde tal coeficiente apresenta valores muito elevados, logo

Tabela 4.3:  $AAD_{IDAC}$  para os sistemas estudados.

Modelo	Figura 4.1	Figura 4.2	Figura 4.3	Média
F-SAC*	0,087	0,103	0,226	0,139
UNIFAC (PSRK)	0,172	0,242	1,410	0,608
UNIFAC (Do)	0,040	–	2,389	1,215
UNIFAC-LLE	–	–	1,426	1,426
UNIFAC-NFM-LLE	–	0,164	–	0,164
UNIFAC-NFM-VLE	–	1,028	–	1,028

preveem uma maior solubilidade do que a real. Este comportamento também é apresentado nos resultados de LLE, na seção 4.3. De qualquer modo, pode-se observar tal comportamento na Figura 4.3, na qual a maior parte dos pontos estão abaixo da diagonal. Além disso, os modelos do tipo UNIFAC geralmente têm um desempenho ruim quando aplicados na previsão de IDAC em misturas envolvendo componentes muito polares (tal como água), uma vez que as maiores não-idealidades ocorrem na região diluída (VOUTSAS; TASSIOS, 1997).

## 4.2 Resultados de LLE: Hidrocarbonetos + NFM

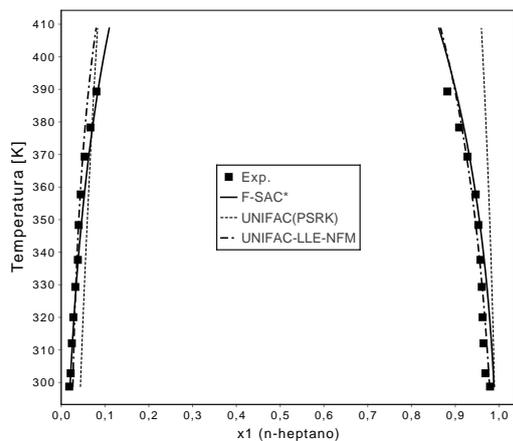
As Tabelas 4.4 e 4.5 mostram os desvios ( $AAD_{LLE}$  segundo a Equação 3.10) para todos os sistemas binários e ternários de hidrocarbonetos + NFM estudados neste trabalho. Nas Figuras 4.4 – 4.5 são mostrados alguns resultados de LLE selecionados. Como pode ser observado, os sistemas utilizados foram bem correlacionados com o F-SAC\*, apresentando desvios muito parecidos com o UNIFAC-LLE-NFM, enquanto o UNIFAC (PSRK) apresentou os maiores desvios.

Tabela 4.4:  $AAD_{LLE}$  para os dados experimentais testados neste trabalho (comp. + NFM) usando o F-SAC\*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-LLE-NFM.

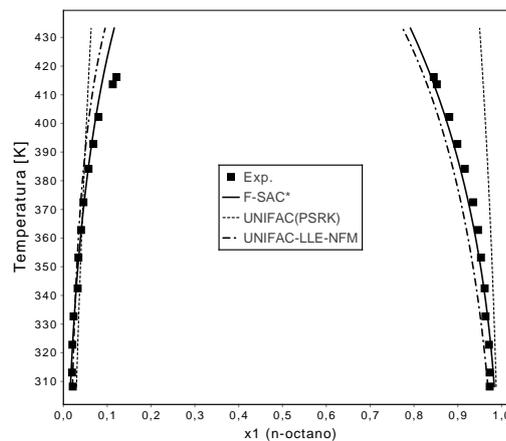
Comp.	F-SAC*	UNIFAC (PSRK)	UNIFAC-LLE-NFM	Referência
ciclohexano	0,0183	0,0725	0,0124	Ko et al. (2003)
metilciclohexano	0,0371	0,0903	0,0387	Na et al. (2003)
etilciclohexano	0,0380	0,0850	0,0509	Na et al. (2003)
ciclopentano	0,0208	0,0810	0,0096	Ko et al. (2003)
metilciclopentano	0,0117	0,0807	0,0662	Na et al. (2003)
n-pentano	0,0123	0,0375	0,0103	Ko et al. (2002)
n-hexano	0,0113	0,0291	0,0087	Ko et al. (2002)
n-heptano(1)	0,0081	0,0278	0,0070	Ko et al. (2002)
n-heptano(2)	0,0072	0,0256	0,0057	Wang et al. (2012b)
n-octano	0,0067	0,0315	0,0161	Ko et al. (2002)
n-nonano	0,0218	0,0440	0,0076	Wang et al. (2012b)
3-metilpentano	0,0039	0,0162	0,0074	Wang et al. (2012b)
Média	0,0164	0,0518	0,0200	

Tabela 4.5:  $AAD_{LLE}$  para as misturas ternárias estudadas neste trabalho (comp. 1 + comp. 2 + NFM) usando o F-SAC\* e UNIFAC (PSRK).

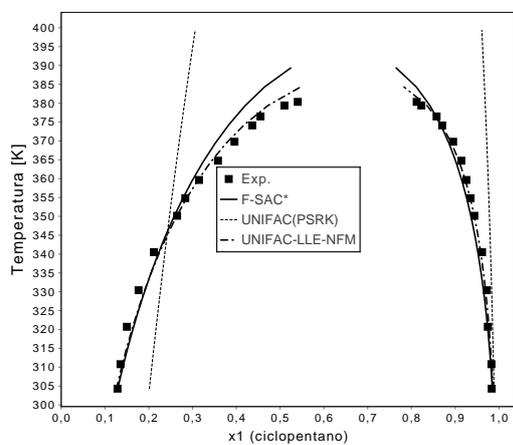
Comp. 1 + comp. 2	Temperatura/K	F-SAC*	UNIFAC (PSRK)	Referência
2,2,4-trimetilpentano + etilbenzeno	303.15	0,0120	0,0151	Wang et al. (2012a)
	313.15	0,0221	0,0293	
	323.15	0,0119	0,0213	
n-heptano + benzeno	298.15	0,0215	0,0155	DongChu et al. (2007)
	313.15	0,0246	0,0220	
	333.15	0,0171	0,0186	
	353.15	0,0188	0,0300	
n-heptano + m-xileno	298.15	0,0116	0,0485	DongChu et al. (2007)
	313.15	0,0103	0,0636	
	333.15	0,0070	0,0529	
	353.15	0,0245	0,0538	
n-heptano + tolueno	298.15	0,0246	0,0272	DongChu et al. (2007)
	313.15	0,0165	0,0345	
	333.15	0,0091	0,0400	
	353.15	0,0472	0,0502	
n-hexano + benzeno	313.15	0,0073	0,0132	Mahmoudi e Lotfollahi (2010)
Média		0,0179	0,0335	



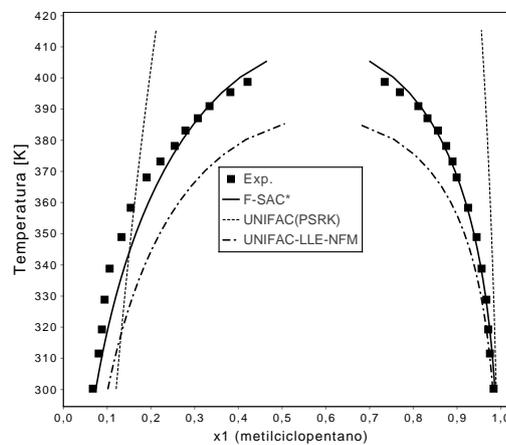
(a) n-heptano



(b) n-octano



(c) ciclopentano



(d) metilciclopentano

Figura 4.4: Resultados de LLE dos modelos F-SAC\*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-LLE-NFM para algumas misturas binárias de hidrocarbonetos + NFM. Referências na Tabela 4.4.

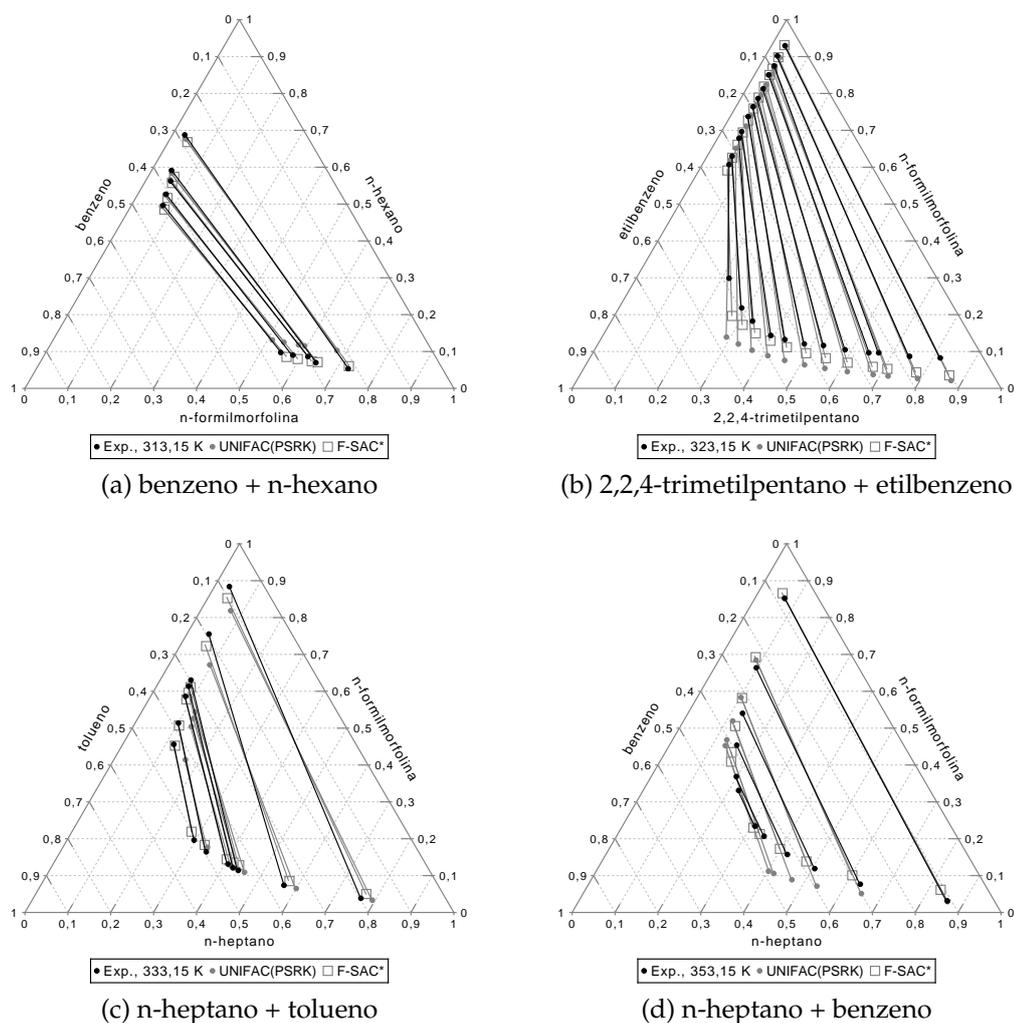


Figura 4.5: Resultados de LLE dos modelos F-SAC\*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-LLE-NFM para algumas misturas ternárias de hidrocarbonetos + NFM. Referências na Tabela 4.5.

### 4.3 Resultados de LLE: Hidrocarbonetos + Água

Os resultados de LLE para alcanos e cicloalcanos com água são mostrados na Figura 4.6 e para alcenos, cicloalcanos e aromáticos com água na Figura 4.7. Conforme discutido anteriormente, dados completos de solubilidade mútua para estes sistemas são bastante difíceis de se encontrar na literatura. Enquanto os trabalhos que estudam hidrocarbonetos + NFM apresentam as linhas de amarração completas para os sistemas estudados, esta situação é bastante rara nos trabalhos que medem dados de hidrocar-

bonetos + água.

Geralmente são encontradas apenas as solubilidades de uma fase na outra e, em alguns casos, os autores se preocupam em medir a solubilidade apenas a *uma* temperatura. Muitos dos sistemas utilizados neste trabalho apresentam um ponto experimental apenas, e somente para uma das fases. Deste modo, escolheu-se apresentar os resultados nos formatos das Figuras 4.6 e 4.7, nas quais são comparados os valores do logaritmo natural das frações molares experimentais e calculadas nas fases orgânica e aquosas.

Observa-se que o F-SAC\* foi capaz de prever adequadamente a maior parte dos dados experimentais. Na Figura 4.6, o desvio médio ( $AAD_{LLE}$  dado pela Equação 3.11) para o F-SAC\* foi de 0,297 contra 1,616 e 2,040 para UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-LLE, respectivamente. Do mesmo modo, os respectivos desvios médios para a Figura 4.7 foram de 0,257, 1,555 e 0,775. A Tabela B.1 do Apêndice B mostra todos os sistemas (hidrocarboneto + água) utilizados na estimação de parâmetros .

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram alguns resultados selecionados para 12 sistemas de hidrocarboneto + água. Devido à solubilidade elevada de tais misturas, escolheu-se apresentar a temperatura (eixo das abscissas) *versus* as solubilidades molares (em escala logarítmica) do hidrocarboneto na fase aquosa (S1) e a da água na fase orgânica (S2). Os resultados foram comparados com o UNIFAC (PSRK) e com o UNIFAC-LLE. No trabalho de Magnussen et al. (1981), não foram divulgados parâmetros para hidrocarbonetos cíclicos, por isso o UNIFAC-LLE não foi utilizado no cálculo de cicloalcanos e cicloalcenos.

Conforme pode-se observar, o F-SAC\* conseguiu correlacionar bem os sistemas mostrados, apresentando os menores desvios. Também, foi possível prever o mínimo de solubilidade dos hidrocarboneto na fase aquosa, conforme os dados experimentais, enquanto nenhum dos outros modelos o fez. No caso do isopreno e do ciclohexeno, o UNIFAC(PSRK) previu uma solubilidade muito elevada para a fase orgânica, de modo que as curvas não aparecem nos respectivos gráficos, por uma questão de escala.

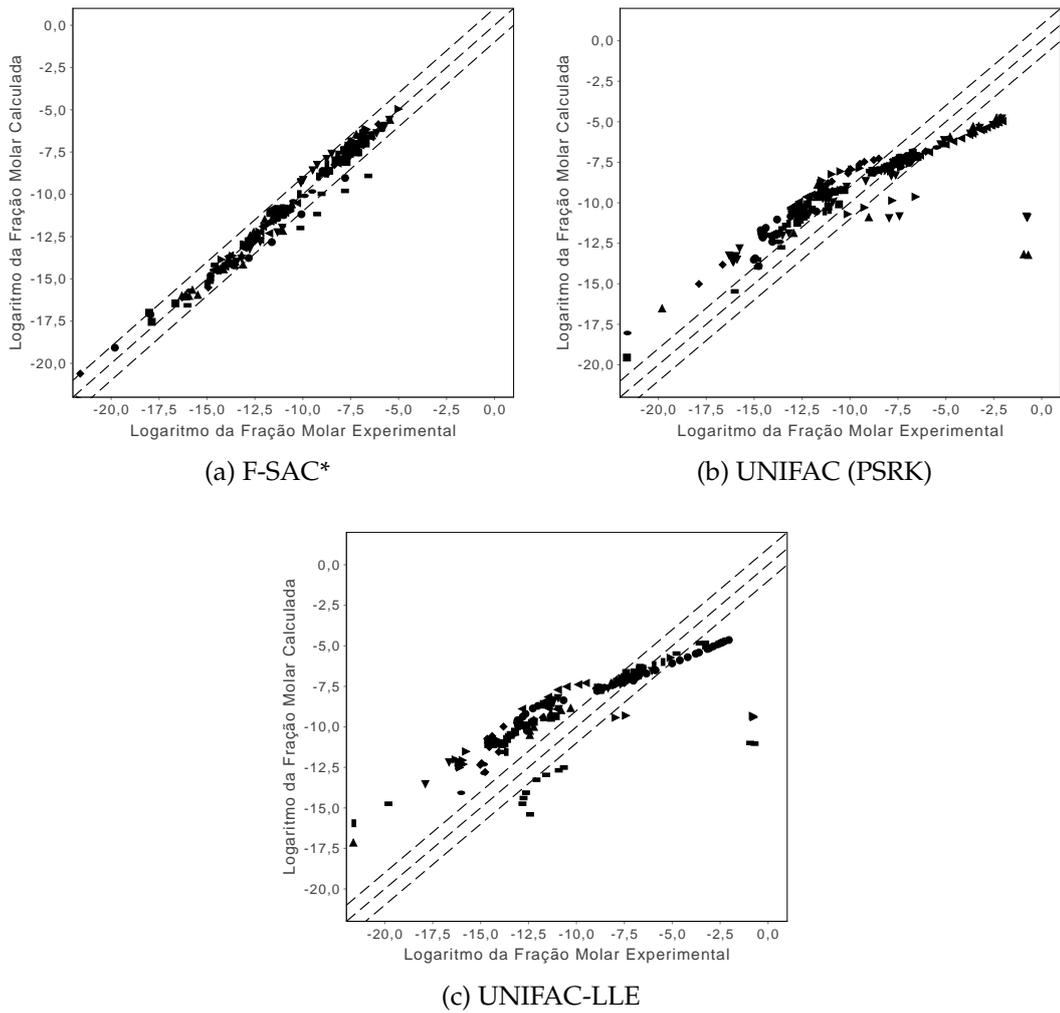


Figura 4.6: Logaritmo natural das frações molares experimentais e calculadas nas fases orgânica e aquosas de sistemas de alcanos e cicloalcanos + água usando 253 pontos experimentais para a) F-SAC\*; b) UNIFAC(PSRK); e c) 198 pontos para UNIFAC-LLE.

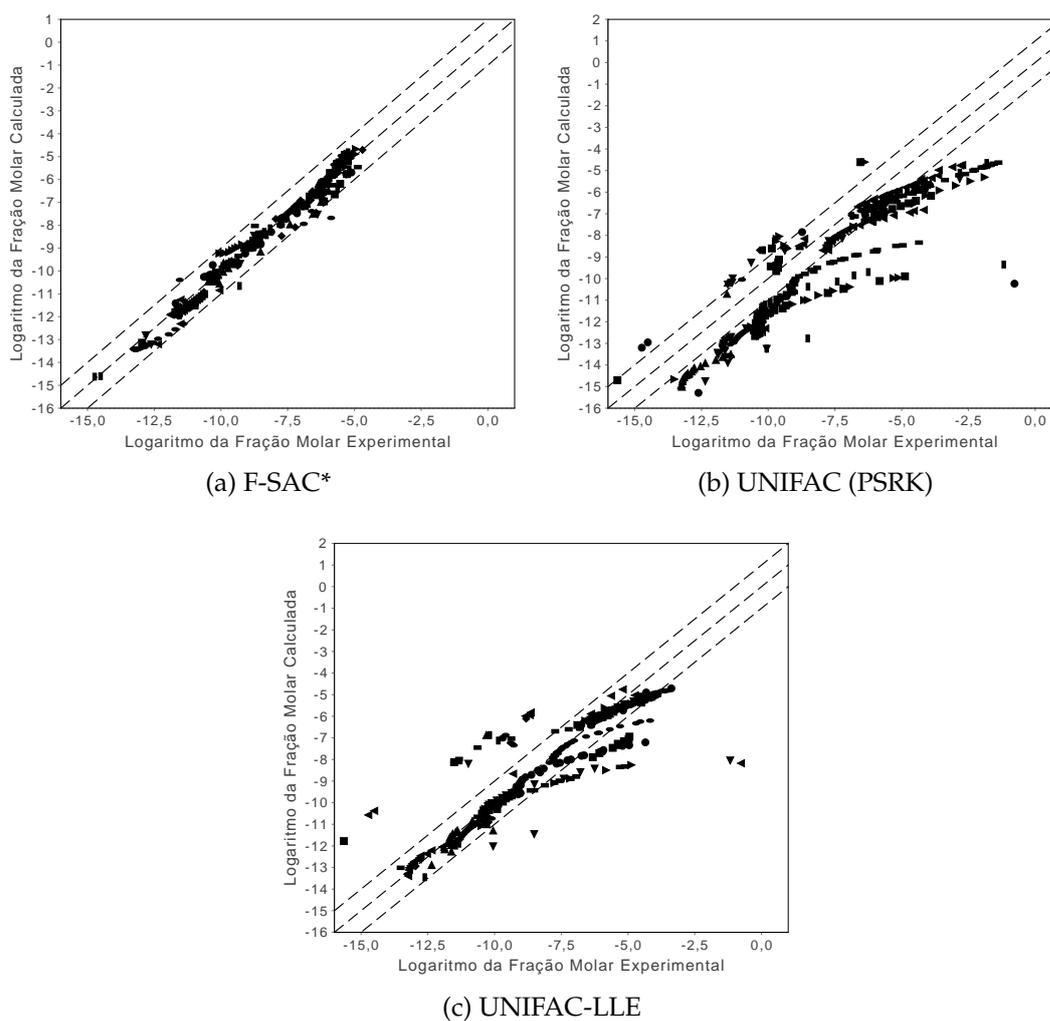


Figura 4.7: Logaritmo natural das frações molares experimentais e calculadas nas fases orgânica e aquosas de sistemas de alcenos, cicloalcenos e aromáticos + água usando a) 317 pontos experimentais para o F-SAC\*; b) 342 pontos para o UNIFAC(PSRK); e c) 333 pontos para o UNIFAC-LLE.

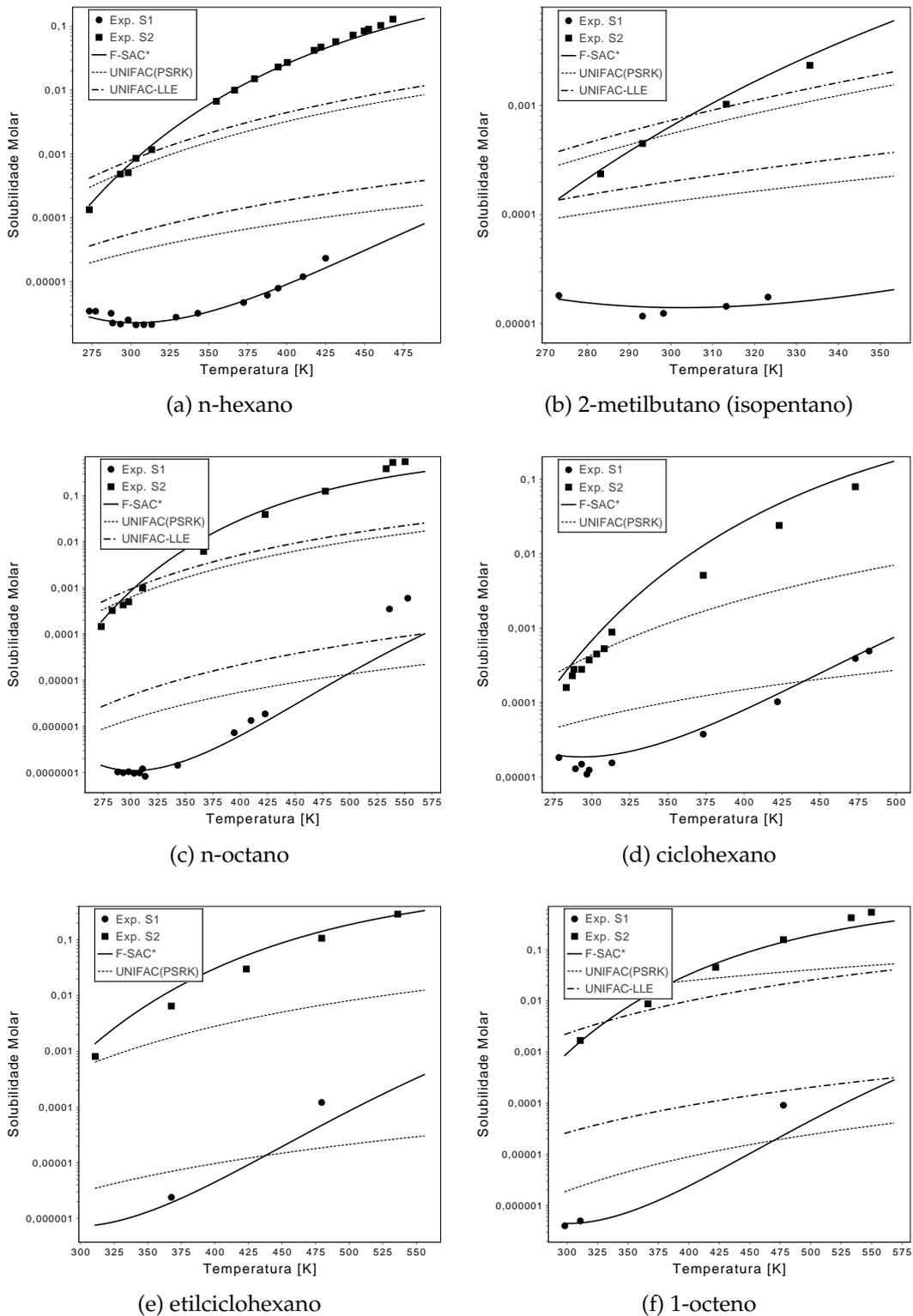
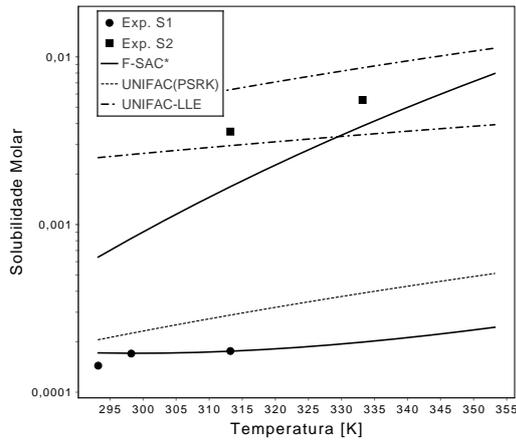
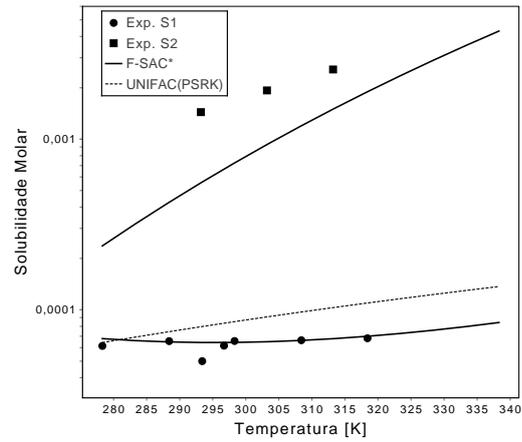


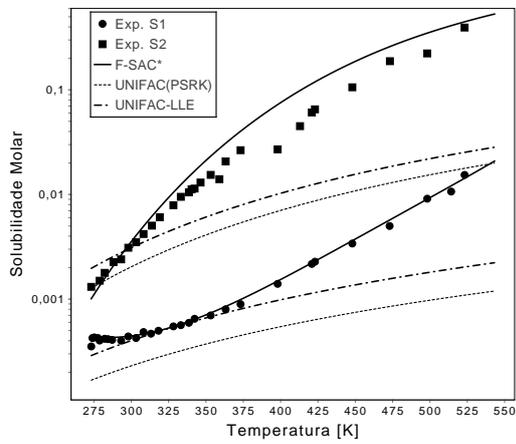
Figura 4.8: Resultados do F-SAC\*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-LLE-NFM LLE para algumas misturas selecionadas de hidrocarbonetos + água. Referências na Tabela B.1.



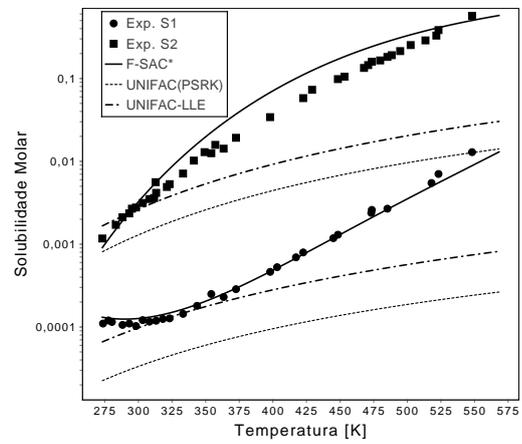
(a) 2-metil-1,3-butadieno (isopreno)



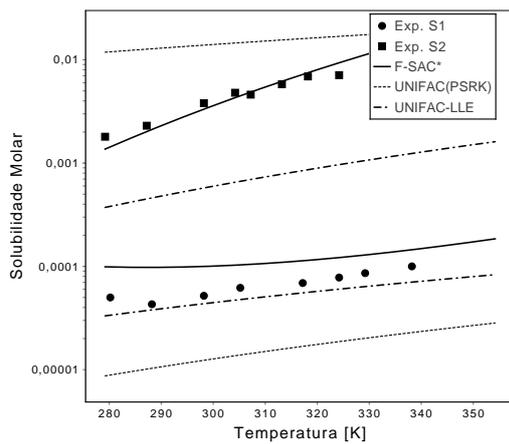
(b) ciclohexeno



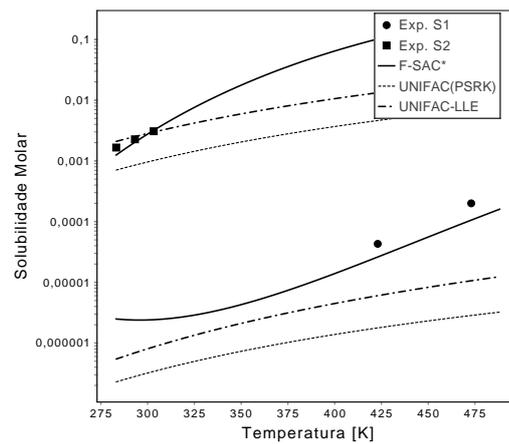
(c) benzeno



(d) tolueno



(e) estireno



(f) 4-isopropiltolueno (p-cimeno)

Figura 4.9: Resultados do F-SAC\*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-LLE-NFM LLE para algumas misturas selecionadas de hidrocarbonetos + água. Referências na Tabela B.1.

### 4.3.1 Resultados de LLE para Alcanos Lineares com mais de 12 Carbonos

Apesar dos bons resultados apresentados anteriormente, o modelo F-SAC\* não foi capaz de representar de maneira adequada a solubilidade de alcanos lineares com mais de 12 carbonos ( $C_nH_{2n+2}$ ) em água. Na verdade, somente dados de hidrocarbonetos com menos de 12 carbonos foram considerados na estimativa de parâmetros e nos resultados apresentados. A Figura 4.10 mostra a solubilidade de n-alcanos em água a 298 K, em função do número de carbonos.

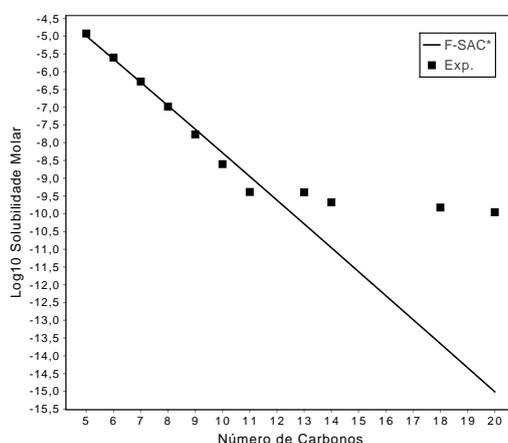


Figura 4.10: Logaritmo das solubilidades experimentais e calculadas para alcanos lineares em água contra o número de carbonos das respectivas moléculas, a 298 K.

Como pode-se observar na Figura 4.10, os resultados do F-SAC\* estão de acordo com os dados experimentais para o número de carbonos menor do que 11, enquanto para número de carbonos maior que 11, uma crescente diferença é observada. Tsionopoulos (1999) atribui esta mudança de comportamento devido a uma transição na conformação dos n-alcanos para uma conformação colapsada, o que reduziria a área de contato do alcano com a água.

Ferguson et al. (2009) fez um estudo da solubilidade e conformação molecular para cadeias de alcanos lineares em água usando dinâmica molecular. Os resultados apresentados pelos autores também estão em excelente acordo com os dados experimentais até n-dodecano ( $C_{12}$ ). Entretanto, da mesma forma que os resultados encon-

trados neste trabalho, os resultados de Ferguson et al. (2009) não concordam com os dados experimentais para cadeias mais longas.

De acordo com Byrd et al. (2014), deve haver um ponto no qual o hidrocarboneto linear se auto-solvata numa conformação colapsada. Os autores sugerem que a forma colapsada (denominada *hairpin*), em contraste à forma linear (denominada *all-trans*), levaria a um mínimo global de energia para n-alcenos longos. A Figura 4.11 mostra as conformações *hairpin*, para o C<sub>8</sub> (n-octano) e o C<sub>16</sub> (n-hexadecano), juntamente com as áreas superficiais calculadas pelo COSMO, conforme descrito por Gerber e Soares (2013).

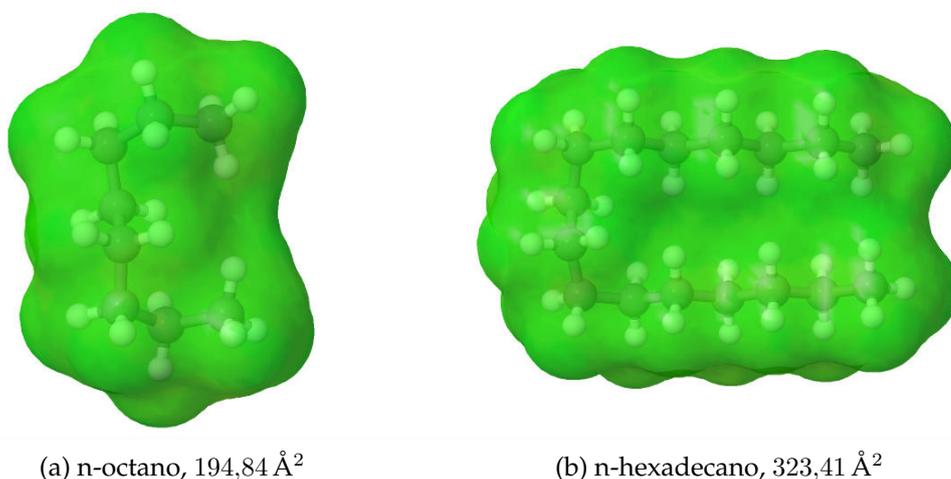


Figura 4.11: Áreas COSMO para dois n-alcenos na forma *hairpin*.

Conforme pode-se observar, a área COSMO diminui em torno de 16% na forma *hairpin* para o n-hexadecano, enquanto ela diminui apenas 8% para o n-octano. Uma vez que as interações entre as moléculas calculadas pelo F-SAC\* são baseadas nas áreas superficiais de contato, uma formulação onde ambas conformações (linear e colapsada) são consideradas, é bastante interessante. Neste caso, o n-alceno colapsado teria uma área superficial menor, desta forma, uma maior solubilidade, conforme sugerido pelos dados experimentais. Esta é uma limitação do modelo F-SAC\*, encontrada no desenvolvimento deste trabalho, e que será estudada futuramente.

## 4.4 Predições de VLE

Nesta seção, dados de VLE para os sistemas de aromáticos com NFM foram utilizados para avaliar o desempenho do modelo. Cabe ressaltar que *nenhum* dado de VLE foi utilizado na estimação de parâmetros, sendo os resultados totalmente *preditivos*.

A mesma tabela de parâmetros, obtida por meio da correlação simultânea dos dados de IDAC e LLE, foi usada para calcular os VLE. A Figura 4.12 mostra os resultados para alguns experimentos selecionados e na Tabela 4.6 são apresentados os desvios para todos os sistemas estudados.

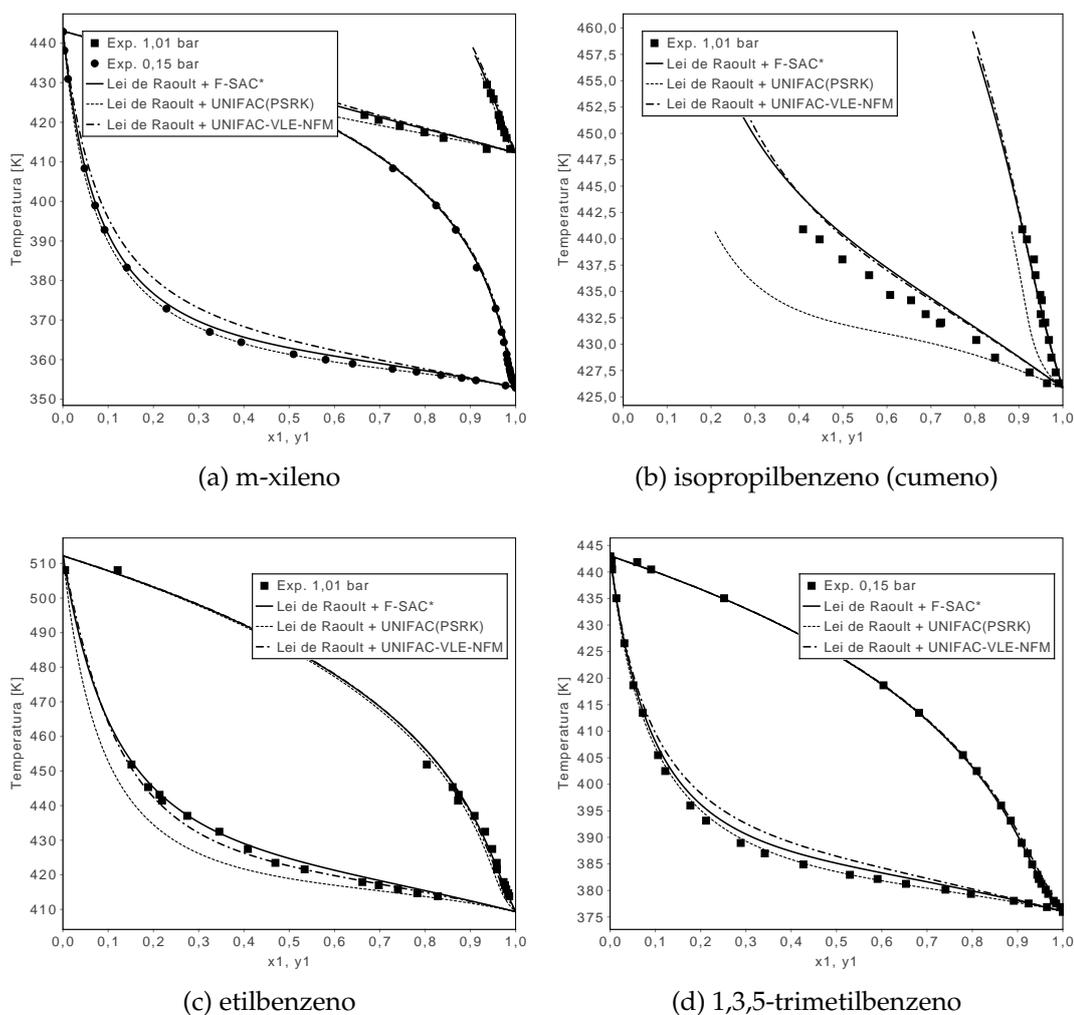


Figura 4.12: Resultados de VLE para hidrocarboneto + NFM com o F-SAC\*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-VLE-NFM

Tabela 4.6: Desvios de VLE para hidrocarboneto + NFM com F-SAC\*, UNIFAC (PSRK) e UNIFAC-VLE-NFM.

	F-SAC*		UNIFAC (PSRK)		UNIFAC-VLE-NFM		Referência
	$\Delta P$	$\Delta y$	$\Delta P$	$\Delta y$	$\Delta P$	$\Delta y$	
1,2,4-trimetilbenzeno	0,018	0,031	0,065	0,031	0,022	0,031	Liu et al. (2012)
1,3,5-trimetilbenzeno	0,032	0,007	0,017	0,006	0,061	0,011	Park e Gmehling (1989)
benzeno	0,043	0,002	0,078	0,002	0,037	0,001	Yin et al. (2010)
etilbenzeno	0,027	0,009	0,134	0,015	0,027	0,012	Liu et al. (2012)
cumeno	0,042	0,010	0,088	0,017	0,039	0,009	Liu et al. (2012)
m-xileno 1 bar	0,030	0,004	0,060	0,004	0,028	0,005	Huang et al. (2008)
m-xileno 0,15 bar	0,028	0,003	0,014	0,004	0,079	0,010	Park e Gmehling (1989)
n-butilbenzeno	0,030	0,093	0,257	0,178	0,033	0,071	Liu et al. (2012)
o-xileno	0,029	0,011	0,071	0,011	0,025	0,013	Yin et al. (2010)
tolueno	0,104	0,004	0,034	0,005	0,149	0,004	Yin et al. (2010)
Média	0,038	0,017	0,082	0,027	0,050	0,017	

As comparações foram realizadas por meio de cálculos de ponto de bolha assumindo válida a lei de Raoult modificada (apenas experimentos a pressões baixas ou moderadas foram considerados). As pressões de vapor dos compostos puros foram calculados usando correlações livremente disponíveis na literatura. Os desvios de pressão do ponto de bolha e de composição da fase vapor foram calculados da seguinte forma:

$$\Delta P = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \frac{|P_{i,\text{exp}} - P_{i,\text{calc}}|}{P_{i,\text{exp}}} \quad (4.1)$$

$$\Delta y = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} |y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc}}| \quad (4.2)$$

Como pode ser observado na Figura 4.12, boa concordância com os dados experimentais foram obtidos para os sistemas testados com todos os modelos. Além disso, os desvios do modelo proposto foram pequenos para todos os casos. Isto é particularmente interessante porque nenhum dado de VLE foi usado na estimação dos parâmetros do modelo.

# Capítulo 5

## Conclusões

### 5.1 Conclusões

Neste trabalho o modelo F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*) foi revisado e estendido de modo a representar, simultaneamente, coeficiente de atividade à diluição infinita (IDAC), equilíbrio líquido-líquido (LLE) e equilíbrio líquido-vapor (VLE), em um largo intervalo de temperatura, com apenas uma tabela de parâmetros.

Foram propostas modificações nos dois termos da equação que calcula a energia de interação entre os grupos. Inspirado pelo comportamento típico observado na expansão isobárica de líquidos, um novo parâmetro foi proposto de modo a diminuir o (pequeno) erro sistemático do modelo com a temperatura no termo sem associação. Em misturas associativas, utilizou-se uma equação similar para representar a dependência com a temperatura da energia de ligação de hidrogênio entre dois segmentos.

Para a presente investigação, dois conjuntos de misturas industrialmente interessantes, contendo hidrocarbonetos (alcanos, cicloalcanos, alcenos, cicloalcenos e compostos aromáticos) + n-formilmorfolina (NFM) e hidrocarbonetos + água foram selecionados. Utilizou-se 1130 pontos experimentais de LLE e 815 de IDAC para estes sistemas na estimação de parâmetros, resultando numa nova tabela de parâmetros para o modelo F-SAC.

Os resultados de IDAC, LLE e VLE do modelo foram comparados, quando possível, com os resultados de algumas versões do UNIFAC encontrados na literatura. O modelo proposto foi capaz de correlacionar muito bem a maioria dos dados coletados.

Para os dados de IDAC estudados, observou-se desvios médios absolutos de 0,139 unidades de ln. Para os dados de LLE, os desvios foram, respectivamente, 0,0164 e 0,0179 para sistemas binários e ternários de hidrocarbonetos e n-formilmorfolina. Os desvios de LLE para os sistemas contendo alcanos e cicloalcanos + água e alcenos, cicloalcenos e aromáticos + água foram de 0,297 e 0,257, respectivamente. Finalmente, os respectivos desvios médios relativos no cálculo da pressão de bolha e composição do vapor para sistemas contendo compostos aromáticos + n-formilmorfolina foram de 0,038 e 0,017. É interessante observar que nenhum dado de VLE foi utilizado nas estimações, o que indica uma boa capacidade preditiva do modelo.

Com a formulação atual do modelo F-SAC, não foi possível correlacionar adequadamente a solubilidade de longas cadeias de hidrocarbonetos lineares (mais de 12 carbonos) em água. Isto ocorre provavelmente devido à preferência do n-alceno longo por uma conformação colapsada na fase aquosa. Uma formulação do F-SAC que seja capaz de levar em conta múltiplas conformações é, portanto, desejável, sendo deixada para desenvolvimentos futuros.

Finalmente, os resultados indicam que, com as modificações sugeridas, o modelo F-SAC pode ser usado para representar, simultaneamente, IDAC, LLE e VLE de misturas com e sem ligação de hidrogênio, utilizando um único conjunto de parâmetros, para sistemas contendo hidrocarbonetos, n-formilmorfolina e água.

## 5.2 Trabalhos Futuros

Entende-se que para trabalhos futuros seja interessante utilizar a dependência com a temperatura sugerida neste trabalho para continuar o refinamento do modelo F-SAC. Mais dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para outros sistemas podem ser incorporados ao banco de dados.

A incorporação de dados para mais sistemas pode, ainda, gerar a necessidade da criação de novos grupos, além de um entendimento melhor do comportamento das misturas líquidas. Deste modo, outras alterações no equacionamento podem se fazer necessárias para levar em conta outros efeitos, por exemplo, a existência de conforma-

ções colapsadas de moléculas muito longas.

Além disso, a metodologia utilizada pelos modelos COSMO-RS (herdada pelo F-SAC) talvez possa ser retomada na evolução do F-SAC, de maneira que, em algum tempo, seja possível retornar ao modelo original com um conhecimento mais maduro sobre este, de modo a corrigir as suas reconhecidas falhas. Além disso, outras abordagens ainda podem ser exploradas, como a utilização do modelo acoplado a uma equação de estado através de uma regra de mistura.

### 5.3 Principais Publicações

A presente dissertação resultou nas seguintes publicações:

- Artigo publicado na revista *Fluid Phase Equilibria* em 2014:
  - POSSANI, L. F. K.; FLÔRES, G. B.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P. Simultaneous Correlation of Infinite Dilution Activity Coefficient, Vapor-Liquid, and Liquid-Liquid equilibrium data with F-SAC.
- Artigo submetido, em fase de revisão, à revista *Fluid Phase Equilibria* em 2014:
  - POSSANI, L. F. K.; SIMÕES, R. L.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P. Mutual Solubilities of Hydrocarbon–Water Systems with F-SAC.
- Trabalho completo publicado nos anais do VII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTermo), 2013, Uberlândia/MG:
  - POSSANI, L. F. K.; FLÔRES, G. B.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P. Simultaneous Correlation of Infinite Dilution Activity Coefficient, Vapor-Liquid, and Liquid-Liquid equilibrium data with F-SAC.
- Resumo aceito no XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 2014, Florianópolis/SC:
  - POSSANI, L. F. K.; SOARES, R. de P. Mutual Solubilities of Hydrocarbon–Water Systems with F-SAC.

- Artigo em produção para submissão à *Fluid Phase Equilibria*:
  - POSSANI, L. F. K. ; SOARES, R. de P. Prediction of Solubilities of Water in Petroleum fractions using F-SAC model (título provisório).
  
- Artigo em produção para submissão à *Fluid Phase Equilibria*:
  - POSSANI, L. F. K.; SIMÕES, R. L.; MUNIZ, A. R.; SOARES, R. de P. Molecular Conformations of n-Alkane Chains in Water (título provisório).

# Referências Bibliográficas

- 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, 1975.
- BYRD, J. N.; BARTLETT, R. J.; MONTGOMERY, J. A. At what chain length do unbranched alkanes prefer folded conformations? *J. Phys. Chem. A.*, v. 118, n. 9, p. 1706–12, 2014.
- DDBST. *Dortmund Data Bank Software and Separation Technology*. 2014. Disponível em: <<http://www.ddbst.com/>>.
- DONGCHU, C.; HONGQI, Y.; HAO, W. (Liquid+liquid) equilibria of three ternary systems: (heptane + benzene + N-formylmorpholine), (heptane + toluene + N-formylmorpholine), (heptane + xylene + N-formylmorpholine) from T = (298.15 to 353.15) K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 39, n. 8, p. 1182–1188, 2007.
- FERGUSON, A.; DEBENEDETTI, P. G.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Solubility and molecular conformations of n-alkane chains in water. *J. Phys. Chem. B.*, v. 113, n. 18, p. 6405–14, 2009.
- FREDENSLUND, A. UNIFAC and related group-contribution models for phase equilibria. *Fluid Phase Equilib.*, v. 52, p. 135–150, 1989.
- FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. From UNIFAC to SUPERFAC - and back? *Fluid Phase Equilib.*, v. 24, n. 1-2, p. 115–150, 1985.
- FREDENSLUND, A. A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.
- GERBER, R. P. *NOVO MODELO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE: F-SAC*. Dissertação (Mestrado) — UFRGS, 2012.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. de P. Prediction of infinite-dilution activity coefficients using UNIFAC and COSMO-SAC variants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, 2010.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. de P. About the predictive capacity of activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 29, 2012.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. de P. Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 30, n. 1, p. 1–11, 2013.

- GHAEE, A. Dynamic optimization of the benzene extractive distillation unit. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 25, n. 04, p. 765 – 776, 2008.
- GMEHLING, J. Present status and potential of group contribution methods for process development. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 41, n. 6, p. 731–747, 2009.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, n. 1, p. 178–193, 1993.
- GMEHLING, J.; LOHMANN, J.; JAKOB, A.; LI, J.; JOH, R. A modified unifac (dortmund) model. 3. revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, n. 12, p. 4876–4882, 1998.
- GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 2. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 21, n. 1, p. 118–127, 1982.
- GMEHLING, J.; WITTIG, R.; LOHMANN, J.; JOH, R. A modified unifac (dortmund) model. 4. revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 6, p. 1678–1688, 2002.
- GRENSEMANN, H.; GMEHLING, J. Performance of a conductor-like screening model for real solvents model in comparison to classical group contribution methods. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, n. 5, p. 1610–1624, 2005.
- HANSEN, H. K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; SCHILLER, M.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, n. 10, p. 2352–2355, 1991.
- HORSTMANN, S.; JABLONIEC, A.; KRAFCZYK, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. PSRK group contribution equation of state: comprehensive revision and extension IV, including critical constants and  $\alpha$ -function parameters for 1000 components. *Fluid Phase Equilib.*, v. 227, n. 2, p. 157–164, 2005.
- HUANG, X.; XIA, S.; MA, P.; SONG, S.; MA, B. Vapor-Liquid Equilibrium of N-Formylmorpholine with Toluene and Xylene at 101.33 kPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, n. 1, p. 252–255, 2008.
- HUIBERS, P.; KATRITZKY, A. Correlation of the Aqueous Solubility of Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons with Molecular Structure. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, v. 38, n. 2, p. 283–292, 1998.
- JAKOB, A.; GRENSEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further development of modified UNIFAC (dortmund): Revision and extension 5. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, 2006.
- KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *J. Phys. Chem.*, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995.
- KLAMT, a. Prediction of the mutual solubilities of hydrocarbons and water with COSMO-RS. *Fluid Phase Equilib.*, v. 206, n. 1–2, p. 223–235, 2003.
- KLAMT, A.; ECKERT, F. COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilib.*, v. 172, n. 1, p. 43–72, 2000.

- KLAMT, A.; ECKERT, F.; ARLT, W. COSMO-RS: An alternative to simulation for calculating thermodynamic properties of liquid mixtures. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, v. 1, p. 101–122, 2010.
- KLAMT, A.; SCHUURMANN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, n. 5, p. 799–805, 1993.
- KO, M.; LEE, S.; CHO, J.; KIM, H. Liquid-Liquid Equilibria for Binary Systems Containing N-Formylmorpholine. *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, p. 923–926, 2002.
- KO, M.; NA, S.; LEE, S.; KIM, H. Liquid-Liquid Equilibria for the Binary Systems of N-Formylmorpholine with Cycloalkanes. *J. Chem. Eng. Data*, v. 48, n. 2, p. 249–252, 2003.
- LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.
- LIU, T.; WANG, Z.; XIA, S.; MA, P. Isobaric (vapour+liquid) equilibria for N-formylmorpholine with ethylbenzene, n-butylbenzene, iso-propylbenzene and 1,2,4-trimethylbenzene at 101.33kPa. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 53, p. 9–15, 2012.
- MACEDO, E. A.; WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 3. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 22, n. 4, p. 676–678, 1983.
- MACZYNSKI, A.; SHAW, D. G.; GORAL, M.; WISNIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; SKRZECZ, A.; MACZYNSKA, Z.; OWCZAREK, I.; BLAZEJ, K.; HAULAIT-PIRSON, M.; KAPUTU, F.; HEFTER, G. T.; SZAFRANSKI, A. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated Part 1. C<sub>5</sub> Hydrocarbons with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 34, n. 2, p. 441–476, 2005.
- MACZYNSKI, A.; SHAW, D. G.; GORAL, M.; WISNIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; SKRZECZ, A.; OWCZAREK, I.; BLAZEJ, K.; HAULAIT-PIRSON, M.; HEFTER, G. T.; MACZYNSKA, Z.; SZAFRANSKI, A.; TSONOPOULOS, C.; YOUNG, C. L. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated. Part 2. Benzene with Water and Heavy Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 34, n. 2, p. 477–552, 2005.
- MACZYNSKI, A.; SHAW, D. G.; GORAL, M.; WISNIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; SKRZECZ, A.; OWCZAREK, I.; BLAZEJ, K.; HAULAIT-PIRSON, M.; HEFTER, G. T.; MACZYNSKA, Z.; SZAFRANSKI, A.; YOUNG, C. L. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated. Part 3. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> Hydrocarbons with Water and Heavy Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 34, n. 2, p. 657–708, 2005.
- MACZYNSKI, A.; SHAW, D. G.; GORAL, M.; WISNIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; SKRZECZ, A.; OWCZAREK, I.; BLAZEJ, K.; HAULAIT-PIRSON, M.; HEFTER, G. T.; KAPUKU, F.; MACZYNSKA, Z.; YOUNG, C. L. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated. Part 4. C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> Hydrocarbons with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 34, n. 2, p. 709–753, 2005.
- MACZYNSKI, A.; SHAW, D. G.; GORAL, M.; WISNIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; SKRZECZ, A.; OWCZAREK, I.; BLAZEJ, K.; HAULAIT-PIRSON, M.; HEFTER, G. T.; KAPUKU, F.; MACZYNSKA, Z.; YOUNG, C. L. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated. Part 5. C<sub>7</sub>

- Hydrocarbons with Water and Heavy Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 34, n. 3, p. 1399–1487, 2005.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 20, n. 2, p. 331–339, 1981.
- MAHMOUDI, J.; LOTFOLLAHI, M. N. (Liquid+liquid) equilibria of (sulfolane+benzene+n-hexane), (N-formylmorpholine+benzene+n-hexane), and (sulfolane+N-formylmorpholine+benzene+n-hexane) at temperatures ranging from (298.15 to 318.15) K: experimental results and correlation. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 42, n. 4, p. 466–471, 2010.
- MALANOWSKI, S.; SKJOLD-JØRGENSEN, S.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Simultaneous representation of binary VLE, LLE and  $h^E$  data using the UNIQUAC model. *Chem. Eng. Sci.*, v. 36, n. 10, p. 1727–1730, 1981.
- MARCILLA, A.; OLAYA, M. M.; SERRANO, M. D. Comments on Liquid–Liquid Equilibrium Data Regression. *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, n. 6, p. 2538–2541, 2007.
- MARCILLA, A.; OLAYA, M. M.; SERRANO, M. D.; REYES-LABARTA, J. A. Aspects To Be Considered for the Development of a Correlation Algorithm for Condensed Phase Equilibrium Data of Ternary Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, n. 20, p. 10100–10110, 2010.
- MICHELSSEN, M. L. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilib.*, v. 9, n. 1, p. 1–19, 1982.
- NA, S.; KWON, S.; LEE, S.; KIM, H. Liquid–Liquid Equilibria for the Binary Systems of N-Formylmorpholine with Branched Cycloalkanes. *J. Chem. Eng. Data*, v. 48, n. 3, p. 699–702, 2003.
- OLIVEIRA, M.; COUTINHO, J.; QUEIMADA, J. Mutual solubilities of hydrocarbons and water with the CPA EoS. *Fluid Phase Equilib.*, v. 258, n. 1, p. 58–66, 2007.
- ORACZ, P.; GÓRAL, M. Application of the Unified Functional Activity Coefficient (UNIFAC) and Analytical Solution of Groups (ASOG) for the Calculation of Mutual Solubilities in Water Systems of Alkanes, Arenes, and Alkanols. *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, n. 12, p. 4853–4861, 2011.
- PARK, S. J.; GMEHLING, J. Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the binary systems 1,3,5-trimethylbenzene/N-formylmorpholine and m-xylene/N-formylmorpholine. *J. Chem. Eng. Data*, v. 34, n. 4, p. 399–401, 1989.
- POLAK, J.; LU, B. C.-Y. Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water at 0 and 25°C. *Can. J. Chem.*, v. 51, n. 24, p. 4018–4023, 1973.
- RACHFORD, H.; RICE, J. Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium. *Journal of Petroleum Technology*, v. 4, n. 10, 1952.
- SALMAN, S. R.; AWWAD, A. M.; ALLOS, E. I.; HAKIM, A. A. Molecular interaction of N-formylmorpholine with alkanols, a spectroscopic study. *J. Solution Chem.*, v. 16, n. 7, p. 567–570, 1987.
- SALMAN, T.; SHAMS, A. Thermodynamic Properties of the Binary and Ternary Systems Containing N-Formylmorpholine, Methanol, Benzene and Toluene at 298.15 K. *J. of Al-Nahrain Univ.*, v. 14, n. 4, p. 1–10, 2011.

- SHAW, D. G.; MACZYNSKI, A.; GORAL, M.; WISNIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; SKRZECZ, A.; OWCZAREK, I.; BLAZEJ, K.; HAULAIT-PIRSON, M.; HEFTER, G. T.; MACZYNSKA, Z.; SZAFRANSKI, A. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated. Part 6.  $C_8H_8$ – $C_8H_{10}$  Hydrocarbons with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 34, n. 3, p. 1489–1553, 2005.
- SHAW, D. G.; MACZYNSKI, A.; GORAL, M.; WISNIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; SKRZECZ, A.; OWCZAREK, I.; BLAZEJ, K.; HAULAIT-PIRSON, M.; HEFTER, G. T.; KAPUKU, F.; MACZYNSKA, Z.; SZAFRANSKI, A. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated. Part 7.  $C_8H_{12}$ – $C_8H_{18}$  Hydrocarbons with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 34, n. 4, p. 2261–2298, 2005.
- SHAW, D. G.; MACZYNSKI, A.; GORAL, M.; WISNIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; SKRZECZ, A.; OWCZAREK, I.; BLAZEJ, K.; HAULAIT-PIRSON, M.; HEFTER, G. T.; KAPUKU, F.; MACZYNSKA, Z.; SZAFRANSKI, A. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated. Part 8.  $C_9$  Hydrocarbons with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 34, n. 4, p. 2299–2345, 2005.
- SHAW, D. G.; MACZYNSKI, A.; GORAL, M.; WISNIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; SKRZECZ, A.; OWCZAREK, I.; BLAZEJ, K.; HAULAIT-PIRSON, M.; HEFTER, G. T.; KAPUKU, F.; MACZYNSKA, Z.; SZAFRANSKI, A. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated. Part 11.  $C_{13}$ – $C_{36}$  Hydrocarbons with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 35, n. 2, p. 687–784, 2006.
- SHAW, D. G.; MACZYNSKI, A.; GORAL, M.; WISNIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; SKRZECZ, A.; OWCZAREK, I.; BLAZEJ, K.; HAULAIT-PIRSON, M.; HEFTER, G. T.; HUYSKENS, P. L.; KAPUKU, F.; MACZYNSKA, Z.; SZAFRANSKI, A. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated. Part 9.  $C_{10}$  Hydrocarbons with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 35, n. 1, p. 93–151, 2006.
- SHAW, D. G.; MACZYNSKI, A.; GORAL, M.; WISNIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; SKRZECZ, A.; OWCZAREK, I.; BLAZEJ, K.; HAULAIT-PIRSON, M.; HEFTER, G. T.; KAPUKU, F.; MACZYNSKA, Z.; SZAFRANSKI, A. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated. Part 10.  $C_{11}$  and  $C_{12}$  Hydrocarbons with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 35, n. 1, p. 153–203, 2006.
- SKJOLD-JORGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 18, n. 4, p. 714–722, 1979.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Sétima edição. [S.l.]: LTC, 2007.
- SOARES, R. de P. The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, n. 5, p. 3060–3063, 2011.
- SOARES, R. de P.; GERBER, R. P. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, n. 32, p. 11159–11171, 2013.
- SOARES, R. de P.; GERBER, R. P.; POSSANI, L. F. K.; STAUDT, P. B. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 2. Associating Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, n. 32, p. 11172–11181, 2013.

- SØRENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part II: Correlation. *Fluid Phase Equilib.*, v. 3, n. 1, p. 47–82, 1979.
- STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P. Reliability vs. Efficiency When Solving Multiphase Equilibrium Problems with Hybrid Optimization Codes. *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 27, n. 10th International Symposium on Process Systems Engineering: Part A, p. 585–590, 2009.
- STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P. A self-consistent Gibbs excess mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 334, p. 76–88, 2012.
- TIEGS, D.; RASMUSSEN, P.; GMEHLING, J.; FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 4. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, n. 1, p. 159–161, 1987.
- TSONOPOULOS, C. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of normal alkanes and water. *Fluid Phase Equilib.*, v. 156, n. 1–2, p. 21–33, 1999.
- TSONOPOULOS, C. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of hydrocarbons and water. *Fluid Phase Equilib.*, v. 186, n. 1–2, p. 185–206, 2001.
- VOUTSAS, E. C.; TASSIOS, D. P. Analysis of the UNIFAC-Type Group-Contribution Models at the Highly Dilute Region. 1. Limitations of the Combinatorial and Residual Expressions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, n. 11, p. 4965–4972, 1997.
- WANG, Z.; XIA, S.; MA, P. (Liquid+liquid) equilibria for the ternary system of (N-formylmorpholine+ethylbenzene+2,2,4-trimethylpentane) at temperatures (303.15, 313.15, and 323.15) K. *Fluid Phase Equilib.*, v. 328, p. 25–30, 2012.
- WANG, Z.; XIA, S.; MA, P.; LIU, T.; HAN, K. (Liquid+liquid) equilibrium for binary systems of N-formylmorpholine with alkanes. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 47, p. 228–233, 2012.
- WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1. prediction of VLE,  $h^e$ , and  $\gamma^\infty$ . *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, n. 7, p. 1372–1381, 1987.
- WITTIG, R.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by unifac group contribution. 6. revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, n. 1, p. 183–188, 2003.
- XUE, Z.; MU, T.; GMEHLING, J. Comparison of the a Priori COSMO-RS Models and Group Contribution Methods: Original UNIFAC, Modified UNIFAC(Do), and Modified UNIFAC(Do) Consortium. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 11809–11817, 2012.
- YIN, W.; DING, S.; XIA, S.; MA, P.; HUANG, X.; ZHU, Z. Cosolvent Selection for Benzene - Cyclohexane Separation in Extractive Distillation. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, n. 9, p. 3274–3277, 2010.

# Apêndice A

## Equacionamento do modelo F-SAC

O coeficiente de atividade na fase líquida para o componente  $i$ , em função da temperatura e da composição, é calculado como a soma de uma contribuição combinatorial e uma residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (\text{A.1})$$

A contribuição combinatorial é uma função da fração molar  $x_i$ , volume ( $R_k$ ) e área superficial ( $Q_k$ ) dos grupos funcionais, dada por:

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = 1 - V_i' + \ln V_i' - \frac{5q_i}{q} \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left( \frac{V_i}{F_i} \right) \right) \quad (\text{A.2})$$

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (\text{A.3})$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{A.4})$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (\text{A.5})$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{A.6})$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (\text{A.7})$$

onde  $\nu_k^{(i)}$  é o número de subgrupos do tipo  $k$  na molécula  $i$ ; e a área  $q$  em A.2 é  $50 \text{ \AA}^2$ .

Para a contribuição residual, o método F-SAC faz uso da mesma formulação presente no modelo COSMO-SAC. A diferença reside na utilização de contribuição de grupos em substituição dos cálculos de química quântica. No F-SAC, ao invés de utilizar a técnica COSMO para obter o perfil  $\sigma$ , é proposto que cada grupo funcional  $k$  tenha o seu próprio  $p_k(\sigma) \times A$  de modo que o perfil  $\sigma$  da molécula seja dado pela soma dos perfis de todos os subgrupos que a compõe:

$$p_k(\sigma)Q_k = \{(\sigma_k^-, Q_k^-); (0, Q_k^\circ); (\sigma_k^+, Q_k^+)\} \quad (\text{A.8})$$

$$p_i(\sigma)q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} p_k(\sigma)Q_k, \quad (\text{A.9})$$

onde  $\nu_k^{(i)}$  é o número de grupos do tipo  $k$  na molécula  $i$ .

Na presente proposta, é sugerido que o perfil  $\sigma$  de cada grupo funcional pode ser representado por três parâmetros empíricos:  $Q_k^+$ ,  $Q_k^-$  e  $\sigma_k^+$ , onde  $Q_k^+$  representa a área absoluta do grupo funcional com carga positiva;  $Q_k^-$  a área absoluta do grupo funcional com carga negativa; e  $\sigma_k^+$  é a densidade de carga do segmento positivo. Com estas definições, a área neutra  $Q_k^\circ$  é dada pela área restante  $Q_k^\circ = Q_k - Q_k^+ - Q_k^-$ . Além disso, por um balanço de cargas, para manter cada grupo neutro, a densidade de carga negativa pode ser calculada como  $\sigma_k^- = -\sigma_k^+ Q_k^+ / Q_k^-$ .

Com o perfil  $\sigma$  definido, assume-se para o F-SAC a mesma formulação presente no COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002). Nesta formulação a contribuição residual pode ser calculada como a diferença entre a energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto na solução  $s$  e para restaurar a carga em um líquido puro  $i$ :

$$\ln \gamma_i^{res} = \frac{(\Delta G_{i/s}^{*res} - \Delta G_{i/i}^{*res})}{RT}, \quad (\text{A.10})$$

A energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto pode ser obtida por:

$$\frac{\Delta G_{i/s}^{*res}}{RT} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_s(\sigma_m), \quad (\text{A.11})$$

onde  $n_i$  é o número total de segmentos na molécula e  $\ln \Gamma_s(\sigma_m)$  é o logaritmo do coeficiente de atividade do segmento de carga  $\sigma_m$ , dado por:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = - \ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[ \frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (\text{A.12})$$

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{\alpha'(\sigma_m + \sigma_n)^2}{2} + \frac{E^{\text{HB}}(\sigma_m, \sigma_n)}{2} \quad (\text{A.13})$$

onde  $\alpha'$  é a constante de desajuste de carga, igual a  $35\,750 \text{ kJ } \text{Å}^4/\text{mol } e^2$ ;  $E^{\text{HB}}(\sigma_m, \sigma_n)$  é um parâmetro que leva em conta a ligação de hidrogênio para os segmentos  $m$  e  $n$ . O sistema de equações dado pela Equação A.12 necessita ser iterado para convergir, sendo, após a convergência, finalmente calculado o coeficiente de atividade de uma substância em determinada mistura.



## Apêndice B

### Dados experimentais: hidrocarboneto + água

Na Tabela B.1 são detalhadas todos os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (*Liquid-Liquid Equilibrium - LLE*) para os sistemas hidrocarboneto + água utilizados na estimação de parâmetros.

Tabela B.1: Todos os sistemas hidrocarboneto + água estudados.

Hidrocarboneto	Referência
1,4-pentadieno	(MACZYNSKI et al., 2005a)
2-metil-1,3-butadieno	
ciclopentano	
ciclopenteno	
2,2-dimetilpropano (neopentano)	
1-penteno	
2-penteno	
2-metil-2-buteno	
3-metil-1-buteno	
2-metilbutano (isopentano)	
n-pentano	
benzeno	(MACZYNSKI et al., 2005b)
1,4-ciclohexadieno	(MACZYNSKI et al., 2005c)
1-hexeno	
2,3-dimetil-1-buteno	
2-metil-1-penteno	
ciclohexeno	
metilciclopentano	
1,5-hexadieno	
4-metil-1-penteno	

Continua na página seguinte.

**Tabela B.1 – Continuação da página anterior.**

Componente	Referência
ciclohexano	
2,2-dimetilbutano	(MACZYNSKI et al., 2005d)
2-metilpentano	
3-metilpentano	
2,3-dimetilbutano	
n-hexano	
1-metilciclohexeno	(MACZYNSKI et al., 2005e)
1,3,5-cicloheptatrieno	
1,6-heptadieno	
1-hepteno	
2-Metilhexano	
3-Metilhexano	
ciclohepteno	
etilciclopentano	
tolueno	
metilciclohexano	
2,2-dimetilpentano	
2,3-dimetilpentano	
2,4-dimetilpentano	
3,3-dimetilpentano	
2,2,3-trimetilbutano	
2-hepteno	
N-heptano	
etilbenzeno	(SHAW et al., 2005a)
stireno	
o-xileno	
m-xileno	
p-xileno	
4-vinilciclohexeno	(SHAW et al., 2005b)
1-propenilciclopentano	
1,7-octadieno	
cicloctano	
1,4-dimetilciclohexano	
etilciclohexano	
isopropilciclopentano	
1-octeno	
2,2,4-trimetilpentano	
propilciclopentano	
2,4-dimetilhexano	
3-metilheptano	
2,3,4-trimetilpentano	
n-octano	
n-nonano	(SHAW et al., 2005c)

Continua na página seguinte.

**Tabela B.1 – Continuação da página anterior.**

Componente	Referência
indano	
o-etiltolueno	
isopropilbenzeno (cumeno)	
propilbenzeno	
butilciclopentano	
1-noneno	
1,1,3-trimetilciclohexano	
2,6-dimetilheptano	
2-metiloctano	
3-metiloctano	
4-metiloctano	
2,2,5-trimetilhexano	
1-deceno	(SHAW et al., 2006b)
2,7-dimetiloctano	
dietilbenzeno	
isobutilbenzeno	
n-butilbenzeno	
n-decano	
p-cimeno	
pentilciclopentano	
sec-butilbenzeno	
tert-butilbenzeno	
butilciclohexano	
undecano	(SHAW et al., 2006c)
n-dodecano	
hexilciclopentano	
n-tridecano	(SHAW et al., 2006a)
2-ciclopentiloctano	
7,8-dimetiltetradecano	
n-hexadecano	