

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

NOVO MODELO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE: F-SAC

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RENAN PEREIRA GERBER

**PORTO ALEGRE, RS
2012**

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

NOVO MODELO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE: F-SAC

RENAN PEREIRA GERBER

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

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

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

PORTO ALEGRE, RS
2012

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 *Novo Modelo de Coeficiente de Atividade: F-SAC*, elaborada por Renan Pereira Gerber como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. André Rodrigues Muniz, Ph.D.

Prof. Charles Rubber de Almeida Abreu, D.Sc

Prof. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, D.Sc

Do the best work in thermodynamics that you possibly can and enjoy it thoroughly. But don't lose sight of the goal. Thermodynamics comes second. First comes chemical engineering.

J.M. Prausnitz, Fluid Phase Equilibria, 158-160, pg. 110, 1999

Agradecimentos

A vida é como um jogo. Tem várias fases. E nem sempre estas fases são simples ou fáceis. Mas sempre que completamos uma delas o sentimento de satisfação é bastante forte. Neste momento estou completando mais uma fase da minha vida e me preparando para as próximas. Felizmente não estive sozinho neste caminho. Como qualquer jogo, a vida é muito melhor quando estamos no *multiplayer*. Agradeço a todos que participaram desta minha jornada para me tornar um mestre.

“Eu vou elevar o COSMO para me tornar um Mestre.”

Resumo

Atualmente, pelo menos para fins de engenharia, os modelos preditivos de maior sucesso para coeficientes de atividade são os baseados em grupos funcionais, tais como UNIFAC e suas variantes. Enquanto esses modelos requerem grandes quantidades de dados experimentais, os baseados em COSMO-RS (*COnductor-like Screening MOdel - for Real Solvents*) requerem a calibração de um pequeno conjunto de parâmetros universais. No entanto, a precisão requerida por tarefas de engenharia, tais como a otimização de sistemas de separação, é maior do que a obtida por esta última categoria de modelos. Assim, um novo modelo é proposto neste trabalho, aqui chamado de F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*). Este novo modelo também é baseado no conceito de grupos funcionais, mas a energia de interação entre os grupos vem da teoria COSMO-RS. No presente trabalho, foram consideradas apenas misturas em que não há formação de ligação de hidrogênio ou quando esta pôde ser assumida negligenciável. Assim, foram necessários apenas três parâmetros para descrever cada grupo funcional. A princípio, uma vez ajustados os parâmetros de cada grupo, estes funcionariam para descrever a interação para qualquer par de grupos. Esta é a principal vantagem do modelo proposto. O número de parâmetros do modelo cresce proporcionalmente ao número de grupos funcionais, enquanto que no UNIFAC o número de parâmetros de interação cresce proporcionalmente ao quadrado do número de grupos. Para o banco de dados experimentais de coeficientes de atividade em diluição infinita considerado, a correlação do F-SAC apresentou um erro médio absoluto de 0,07 unidades de \ln , enquanto que os modelos UNIFAC (Do) e COSMO-SAC apresentaram, respectivamente, erros de 0,12 e 0,21. O F-SAC foi também avaliado para mais de 1000 misturas binárias de um soluto dissolvido em líquido iônico com dados disponíveis na literatura. O modelo apresentou uma boa correlação aos dados experimentais, com erro médio absoluto de 0,17 unidades de \ln , similar ao apresentado pelas misturas orgânicas. O poder de predição do novo modelo foi avaliado utilizando dados de equilíbrio líquido-vapor não considerados no procedimento de ajuste do modelo. Uma ótima concordância com os dados experimentais foi possível em toda a faixa de composição, bem como na predição de azeótropos. Esses resultados demonstram o potencial do modelo proposto.

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

Abstract

At present, at least for engineering purposes, the most successful predictive models for activity coefficients are those based on functional groups, such as UNIFAC and its variants. While these models require large amounts of experimental data, the ones based on COSMO-RS require the calibration of a small set of universal parameters. However, the resolution required by engineering tasks, such as the optimization of separation systems, is higher than that obtained by COSMO-RS models. Thus, in this work a novel Functional-Segment Activity Coefficient (F-SAC) model is proposed. This new model is also based on the concept of functional groups, but the interaction energy between groups comes from the COSMO-RS theory. In this study, we considered only mixtures where there is no formation of hydrogen bonds or when they could be assumed negligible. Then, only three parameters were required to describe each functional group. In principle, once the parameters for each functional group are properly calibrated, they should work to describe the interactions with any other group. This is the main advantage of the proposed model, the number of model parameters grows linearly with the number of functional groups, whereas in UNIFAC the number of interaction parameters exhibit quadratic growth with respect to the number of groups. For the experimental database of infinite dilution activity coefficients considered, the correlation of F-SAC have shown a mean absolute error of 0.07 ln-unit. The UNIFAC (Do) and COSMO-SAC models presented errors of 0.12 and 0.21, respectively. F-SAC was also evaluated for more than 1000 binary mixtures of solute in ionic liquid with data available in the literature. Again, the model have shown good correlation to the experimental data, with mean absolute error of 0.17 ln-unit, similar to the performance with the organic mixtures. The predictive strength of the model was assessed by using vapor-liquid equilibrium data not considered in the model fitting process. Very good agreement with experimental data was possible over the entire composition range, as well as in the prediction of azeotropes. These results demonstrate the potential of the proposed method.

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

Sumário

Lista de Figuras	xvi
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Símbolos	xxii
1 Introdução	1
1.1 Motivação e Objetivos	1
1.2 Estrutura do Trabalho	6
2 Modelos de Gibbs em Excesso	7
2.1 Relação com o Coeficiente de Atividade	7
2.2 Modelos Não-Preditivos	10
2.2.1 Modelos de Margules	10
2.2.2 Modelo de van Laar	11
2.2.3 Modelo de Wilson	13
2.2.4 Modelo NRTL	14
2.2.5 Modelo UNIQUAC	15
2.3 UNIFAC e Variantes	16
2.3.1 Equacionamentos	16
2.3.2 Vantagens e Desvantagens	19

2.4	Modelos tipo COSMO-RS	22
2.4.1	Revisão	22
2.4.2	Teoria COSMO	25
2.4.3	Equacionamento	27
3	O Novo Modelo: F-SAC	37
3.1	Conceito	37
3.2	Equacionamento	38
3.3	Seleção de Grupos	41
3.4	Extensão para Líquidos Iônicos	44
4	Resultados e Discussão	47
4.1	Calibração dos parâmetros	47
4.2	Comparação do IDAC	50
4.3	Predição do VLE	52
4.4	Líquidos Iônicos	56
5	Conclusões	61
5.1	Conclusões	61
5.2	Trabalho Futuros	62
5.3	Principais Publicações	63
	Referências Bibliográficas	69
A	Resultados VLE Detalhados	71

Lista de Figuras

2.1	Matriz de parâmetros do modelo UNIFAC (Do) conforme Wittig et al. (2003). Fonte da imagem: http://en.wikipedia.org/wiki/UNIFAC_Consortium	20
2.2	Resultado dos cálculos COSMO para as moléculas de benzeno e acetona.	22
2.3	Esquema ilustrando o raio do solvente (r_{solv}), o raio de van der Waals dos átomos (r_{vdw}) e a superfície suavizada da molécula de pentanol.	27
2.4	Distribuição tridimensional de cargas aparentes induzidas na superfície da molécula de pentanol imersa em um condutor perfeito.	28
2.5	Representação de duas moléculas imersas em um condutor (a) e em contato (b).	29
2.6	Perfil σ e distribuição de carga tridimensional da acetona e do benzeno.	30
3.1	Perfil σ do COSMO-SAC (contínuo) e F-SAC (barras) para o benzeno e a acetona.	39
3.2	Perfil σ para o benzeno do COSMO-SAC e representação esquemática do F-SAC.	40
3.3	Efeito do átomo de oxigênio da cetona na cadeia de carbono.	42
3.4	Influência de grupos funcionais COO perto um do outro na superfícies de carga aparente.	43
3.5	Diferença no ângulo de ligação do grupo funcional éster cíclico e linear, demonstrando a necessidade de novos grupos no F-SAC.	44
4.1	Logaritmo do IDAC experimental <i>versus</i> logaritmo do IDAC predito de 2232 pontos para os modelos UNIFAC (Do) (a), COSMO-SAC (b) e F-SAC (c).	51

4.2	Predições dos modelos F-SAC e UNIFAC (Do) para o VLE de misturas com dados de IDAC considerados no ajuste de parâmetros.	53
4.3	Predições dos modelos F-SAC e UNIFAC (Do) para o VLE de misturas com dados de IDAC não considerados no ajuste de parâmetros.	54
4.4	Predições dos modelos F-SAC e UNIFAC (Do) para o VLE de misturas de grupos funcionais com dados de IDAC não considerados no ajuste de parâmetros.	54
4.5	Predições dos modelos F-SAC e UNIFAC (Do) para o VLE de misturas que envolvem substâncias com dados de IDAC não considerados de foram alguma no ajuste de parâmetros.	55
4.6	Representação dos cátions utilizados neste trabalho: [EMIM] ⁺ , [BMIM] ⁺ , [HMIM] ⁺ e [OMIM] ⁺	57
4.7	Representação dos ânions utilizados neste trabalho: [BF ₄] ⁻ , [TCB] ⁻ , [Cl] ⁻ , [MeSO ₃] ⁻ e [CF ₃ SO ₃] ⁻	58
4.8	Logaritmo do IDAC experimental <i>versus</i> logaritmo do IDAC predito pelo modelo F-SAC para 1031 misturas com IL.	59

Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros eletrostáticos dos grupos do F-SAC. Os parâmetros de CH_2 foram escolhidos como referência.	48
4.2	Parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k) dos grupos do F-SAC.	49
4.3	Desvios para diferentes dados de VLE categorizados pelos dados de IDAC usados no ajuste de parâmetros do modelo F-SAC.	55
4.4	Desvio de 67 VLE diferentes com 997 pontos experimentais para os modelos F-SAC, UNIFAC (Do) e COSMO-SAC.	56
4.5	Parâmetros dos grupos do F-SAC determinados neste trabalho.	58
A.1	Desvios de 67 VLEs diferentes com 997 pontos para os modelos F-SAC, UNIFAC (Do) e COSMO-SAC.	72

Lista de Símbolos

\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i em uma mistura	Pa
\bar{g}_i	Energia livre de Gibbs parcial molar da espécie i	J/mol
A	Constante empírica dos modelos de Margules	J/mol
A_i	Área superficial da cavidade (COSMO-SAC)	m^2
A_i	Área superficial total da cavidade (COSMO-SAC)	m^2
$A_i(\sigma)$	Área superficial total de todos os segmentos com densidade de carga σ (COSMO-SAC)	m^2
a_{eff}	Segmento de área superficial padrão (COSMO-SAC)	m^2
a_{nm}	Parâmetro de interação entre os grupos n e m (UNIFAC)	K
B	Constante empírica dos modelos de Margules	J/mol
b_{nm}	Parâmetro de interação entre os grupos n e m (UNIFAC)	
c_{nm}	Parâmetro de interação entre os grupos n e m (UNIFAC)	K^{-1}
d_{mn}	Distância entre os segmentos m e n (COSMO-SAC)	m
F_i	Fração de área superficial da espécie i na mistura (UNIFAC)	
f_i	Fugacidade da espécie i pura	Pa
G	Energia livre de Gibbs	J
g	Energia livre de Gibbs	J/mol
g_{ij}	Parâmetros de interação entre as moléculas i e j (NRTL)	J
n	Número de mols	mol
n_i	Número total de segmentos de área superficial de uma molécula (COSMO-SAC)	

$n_i(\sigma)$	Número total de segmentos com densidade de carga σ (COSMO-SAC)	
P	Pressão	Pa
$p(\sigma)$	Perfil σ de um conjunto de moléculas (COSMO-SAC)	
$p_i(\sigma)$	Perfil σ da molécula i	
$p_k(\sigma)$	Perfil σ do grupo funcional k	
q	Parâmetro de normalização da área superficial (COSMO-SAC)	m^2
q_i	Área superficial da espécie i (UNIQUEAC)	
q_i	Área superficial de van der Waals relativa da molécula i (UNIFAC)	
q_i	Área superficial normalizada (COSMO-SAC)	
Q_k	Área superficial de van der Waals do subgrupo k (F-SAC)	m^2
Q_k	Área superficial de van der Waals relativa do subgrupo k (UNIFAC)	
Q_k^+	Área absoluta do grupo funcional k com carga positiva	m^2
Q_k^-	Área absoluta do grupo funcional k com carga negativa	m^2
Q_k^o	Área neutra absoluta do grupo funcional k	m^2
Q_k^a	Área absoluta do primeiro pico não neutro do grupo iônico k	m^2
Q_k^b	Área absoluta do segundo pico não neutro do grupo iônico k	m^2
R	Constante universal dos gases perfeitos	$8,314 J/K/mol$
r	Parâmetro de normalização do volume (COSMO-SAC)	m^3
r_i	Volume da espécie i (UNIQUEAC)	
r_i	Volume de van der Waals relativo da molécula i (UNIFAC)	
r_i	Volume normalizado (COSMO-SAC)	
R_k	Volume de van der Waals do subgrupo k (F-SAC)	m^3
R_k	Volume de van der Waals relativo do subgrupo k (UNIFAC)	
r_{av}	Raio médio (COSMO-SAC)	m
T	Temperatura	K
u_{ij}	Parâmetros de interação entre as moléculas i e j (UNIQUEAC)	J
V_i	Fração de volume da espécie i na mistura (UNIFAC)	
V_i	Volume da cavidade (COSMO-SAC)	m^3

v_i	Volume molar da espécie i pura (Wilson)	m^3
V_i'	Fração de volume da espécie i na mistura modificado empiricamente (UNIFAC)	
x_i	Composição da espécie i na fase líquida	
X_m	Fração molar do subgrupo m na mistura (UNIFAC)	
y_i	Composição da espécie i na fase vapor	
z	Número de coordenação	

Letras Gregas

α_{ij}	Grau de não-randomicidade da mistura (NRTL)	
β	Fator empírico para dimensionar as contribuições energéticas (COSMO-SAC)	
γ_i^∞	Coeficiente de atividade em diluição infinita da espécie i	
γ_i	Coeficiente de atividade do espécie i	
Γ_k	Coeficiente de atividade dos subgrupos k na mistura (UNIFAC)	
$\Gamma_k^{(i)}$	Coeficiente de atividade dos subgrupos k na espécie i pura (UNIFAC)	
λ_{ij}	Parâmetros de interação entre as moléculas i e j (Wilson)	J
μ_i	Potencial químico da espécie i	
$\nu_k^{(i)}$	Número de vezes que o subgrupo k aparece na molécula i (UNIFAC)	
ϕ_i	Fração de volume da espécie i (UNIQUAC)	
ϕ_i	Fração de volume normalizada (COSMO-SAC)	
Ψ_{nm}	Parâmetro de interação entre os grupos n e m (UNIFAC)	
σ	Densidade de carga efetiva da superfície (COSMO-SAC)	e/m^2
σ^*	Distribuição de densidade de carga gerada como saída dos cálculos de mecânica quântica (COSMO-SAC)	e/m^2
σ_k^+	Densidade de carga do segmento positivo do grupo funcional k	e/m^2
σ_k^-	Densidade de carga do segmento negativo do grupo funcional k	e/m^2
σ_k^a	Densidade de carga do primeiro pico do grupo iônico k	e/m^2
σ_k^b	Densidade de carga do segundo pico do grupo iônico k	e/m^2

θ_i	Fração de área da espécie i (UNIQUAC)
θ_i	Fração de área superficial normalizada (COSMO-SAC)
Θ_m	Fração de área superficial do subgrupo m (UNIFAC)

Sobrescritos

<i>*cav</i>	Formação de cavidade
<i>*is</i>	Solvatação ideal
<i>*res</i>	Restauração de carga
<i>*sol</i>	Solvatação
<i>comb</i>	Contribuição combinatorial
<i>E</i>	Propriedade em excesso
<i>GI</i>	Propriedade de um gás ideal
<i>ID</i>	Propriedade de uma solução ideal
<i>res</i>	Contribuição residual

Siglas

<i>COSMO</i>	COnductor-like Screening MOdel
<i>COSMO-RS</i>	COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents
<i>COSMO-SAC</i>	COnductor-like Screening MOdel Segment Activity Coefficient
<i>F-SAC</i>	Functional-Segment Activity Coefficient
<i>IDAC</i>	Infinite Dilution Activity Coefficient
<i>IL</i>	Ionic Liquids
<i>NRTL</i>	Non-Random Two-Liquid
<i>UNIFAC</i>	UNIversal quasi-chemical Functional group Activity Coefficients
<i>UNIQUAC</i>	UNIversal QUAsi-Chemical

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e Objetivos

A predição confiável de propriedades termodinâmicas de substâncias em solução é a chave para a concepção e otimização de muitos processos industriais. Porém, as substâncias, quando em misturas, apresentam um comportamento diferente de quando estão puras. Neste fato reside a principal dificuldade de prever o comportamento de soluções, sendo ainda um grande desafio no meio científico.

Uma solução onde as substâncias que a compõe comportam-se como se estivessem puras pode ser considerada como sendo a situação ideal. Assim, podemos dizer que as misturas reais apresentam um desvio da idealidade. Esse desvio pode ser observado em várias propriedades da mistura, por exemplo: volume, entalpia e entropia. Reflexo mais importante aparece no equilíbrio de fases, pressões do ponto de bolha e de orvalho, etc. O efeito da mistura pode ser mais, ou menos, importante dependendo da propriedade em questão, das substâncias envolvidas e suas composições. Isso pode ser explicado pela interação que as moléculas de uma substância têm com moléculas de outra substância. Essa interação é usualmente diferente da interação observada entre moléculas idênticas. De modo geral, misturas envolvendo substâncias polares apresentam desvios bastante elevados nas propriedades mencionadas. Já em misturas envolvendo moléculas apolares, como hidrocarbonetos leves, observa-se um menor efeito da mistura.

Dentre os efeitos de mistura mencionados, equilíbrios de fase tem uma importância especial. Muitos dos processos químicos e biológicos são controlados por esses equilíbrios. Deste modo, a compreensão e, mais importante ainda, a predição do comportamento das misturas são de grande importância para o controle e a otimização desses processos (KLAMT et al., 1998). Equilíbrios líquido-líquido e líquido-vapor estão presentes em quase todos os processos de separação típicos da indústria química. Assim, obter uma predição precisa e confiável é crucial para seu projeto com um menor custo, evitando super-dimensionamentos.

Na termodinâmica clássica, as não-idealidades de misturas em fase líquida são usualmente descritas através do coeficiente de atividade (γ_i), que mede o desvio da idealidade (ver Seção 2.1) de cada componente i na mistura. O valor ideal do coeficiente de atividade é 1 (um), correspondendo a $\ln \gamma_i = 0$. Misturas de hidrocarbonetos leves apresentam γ_i muito próximo deste valor. Como essas substâncias são totalmente apolares, somente a diferença de tamanho e forma afeta significativamente as propriedades da mistura. Já em misturas que envolvam moléculas muito polares, como a água, os valores de γ_i podem ser bastante elevados, podendo chegar na casa dos milhões (VOUTSAS; TASSIOS, 1996).

O coeficiente de atividade não é uma constante para a mistura, mas sim uma função da composição, temperatura e pressão. Porém, como o γ_i é utilizado frequentemente para mensurar os desvios em fase líquida, os efeitos da pressão são muitas vezes desconsiderados. Em pressões baixas, a fase vapor normalmente pode ser assumida como tendo o comportamento de um gás ideal. Assim, são necessários somente o γ_i e propriedades dos componentes puros para descrever o comportamento do equilíbrio líquido-vapor, inclusive a formação de azeótropos.

Quando se trata do estudo de modelos para soluções, há uma quantidade específica de muito interesse, conhecida como coeficiente de atividade em diluição infinita (*Infinite Dilution Activity Coefficient* - IDAC). Essa quantidade representa o coeficiente de atividade na condição onde uma única molécula do soluto está totalmente cercada por solvente. O valor desta propriedade fornece o maior grau de não-idealidade da mistura¹ e, portanto, tende a ser a mais difícil de se predizer. Porém, através do uso de

¹Com raras exceções onde há um máximo ou mínimo no γ_i em uma composição finita, como é o caso das misturas clorofórmio/metanol e metanol/dietilamina (PRAUSNITZ, 1999).

modelos, uma vez que se tenha predito os IDAC da mistura corretamente, usualmente é possível obter-se toda a dependência com a composição com boa precisão. Além disso, com base apenas no IDAC podem ser obtidas informações importantes para a concepção de destilação de alta pureza e processos de extração. Por essas razões, o IDAC é muitas vezes utilizado para verificar a capacidade preditiva de modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade.

O coeficiente de atividade não é usualmente utilizado para descrever o comportamento da fase vapor. Porém, pode-se combinar modelos de coeficiente de atividade com equações de estado através de regras de mistura. Para exemplificar, trabalhos do grupo nesta linha são os de Staudt et al. (2010) e de Staudt e Soares (2012). Com isso, as não-idealidades de ambas as fases em equilíbrio são de alguma forma corrigidas, o que mais uma vez motiva o estudo de modelos termodinâmicos para o cálculo de coeficientes de atividade.

Além da predição de equilíbrios de fase, os modelos de coeficiente de atividade podem ser utilizados em outros cálculos importantes para a indústria. Por exemplo, para correlacionar e prever a solubilidade mútua de misturas binárias parcialmente miscíveis, bem como a partição de um soluto entre dois solventes parcialmente miscíveis (LIN; SANDLER, 2002).

Uma variedade de modelos tem sido proposta para descrever a dependência do coeficiente de atividade com a temperatura e com a composição da mistura. Os primeiros modelos propostos apenas correlacionavam o comportamento observado com equações empíricas. Em modelos mais sofisticados, a estrutura molecular e as interações intermoleculares são levadas em consideração.

Atualmente, os modelos preditivos de coeficiente de atividade de maior sucesso são os baseados em contribuição de grupos, tais como UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1975) e UNIFAC modificado (GRENNEMANN; GMEHLING, 2005). No entanto, esses modelos requerem uma grande quantidade de dados experimentais para que as suas matrizes de parâmetros sejam determinadas. A necessidade de dados experimentais é tão grande que, mesmo para um número limitado de grupos funcionais, ainda não foi possível completar essas matrizes com os parâmetros para todas as possíveis interações.

Por outro lado, é sempre desejável expressar as propriedades de uma solução em termos que podem ser calculados completamente a partir das propriedades dos componentes puros (PRAUSNITZ, 1999). Neste sentido, uma alternativa recente são os modelos baseados em COSMO (COnductor-like Screening MOdel), que utilizam cálculos de estrutura eletrônica da química quântica² em substituição aos dados experimentais e apenas um pequeno conjunto de parâmetros universais deve ser calibrado. O primeiro modelo dessa categoria foi o COSMO-RS (*for Real Solvents*) (KLAMT, 1995). Entretanto, os modelos tipo COSMO-RS ainda não apresentam a precisão necessária para tarefas como o projeto de sistemas de separação (KLAMT et al., 2010).

Modelos termodinâmicos preditivos estão em alta demanda na prática da engenharia atual, tanto que os engenheiros estão dispostos a aceitar as imprecisões da predição devido às vantagens vislumbradas, como economia de tempo e redução de custos (MULLINS et al., 2008). A necessidade de métodos preditivos é tão grande que os modelos baseados em COSMO estão sendo incorporados em simuladores de processos, mesmo com as possíveis imprecisões de um modelo ainda em desenvolvimento (LIN; SANDLER, 2002). Porém, em nível mundial, ainda não há um simulador de processos que contenha as versões mais recentes desta categoria de modelos.

Uma área onde a utilização de modelos preditivos seria bastante vantajosa é a indústria farmacêutica, com aplicação no desenvolvimento e manufatura de novas drogas. Nesses processos, os solventes são utilizados tanto como meio reacional para síntese, quanto para separar e purificar os componentes desejados de subprodutos indesejáveis. Mesmo depois que a droga é sintetizada, os pesquisadores gastam um tempo considerável para identificar solventes adequados e para fazer o *scale up*, da escala laboratorial para uma produção industrial. A redução de tempo e de custo através da utilização de modelos termodinâmicos preditivos poderia melhorar significativamente o sucesso do desenvolvimento e fabricação de uma nova droga (MULLINS et al., 2008). Para essas situações, os modelos baseados em COSMO teriam vantagens, uma vez que (praticamente) não dependem de dados experimentais, que podem ser bastante escassos para as substâncias da indústria farmacêutica.

A seleção de solvente é apenas uma potencial aplicação para modelos preditivos.

²Quando a mecânica quântica é aplicada em cálculos de interesse da química esta é chamada de química quântica.

Há muitos casos em que os pesquisadores precisam de dados de equilíbrio de fases e a maneira mais rápida de obter uma boa estimativa é através destes modelos (MULLINS et al., 2008).

Outra área de aplicação que vem crescendo nos últimos anos e merece destaque é a predição de propriedades de líquidos iônicos (*Ionic Liquids* - IL). Apesar do crescimento constante do volume de dados experimentais disponíveis na literatura, modelos para prever suas propriedades ainda são importantes, principalmente com o interesse também no uso de misturas de IL. Além disso, modelos precisos são cruciais para o desenvolvimento de novos IL com propriedades específicas, projeto de sistemas e testes de potencial de aplicação.

Modelos baseados em contribuição de grupos tem especial dificuldade quando se trata de IL. Devido à deslocalização de carga, requerem uma extensão das definições dos grupos funcionais, sendo necessário uma grande quantidade de dados experimentais para calcular os parâmetros de interação dos novos grupos. Modelos tipo COSMO-RS também foram adaptados para lidar com IL. Porém, as predições quantitativas desses modelos são apenas satisfatórias, podendo ser utilizadas apenas para pré-selecionar IL candidatos adequados para certas tarefas (DIEDENHOFEN; KLAMT, 2010).

No presente trabalho, um novo modelo de coeficiente de atividade é proposto, aqui chamado de F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*). Esse modelo mescla as duas famílias de modelos de coeficiente de atividade mencionadas: contribuição de grupos e COSMO-RS. O novo modelo depende apenas de parâmetros de grupos funcionais puros; interações são calculadas completamente a partir destas propriedades de puros. Com isso, obtém-se uma melhora de precisão quando comparado com modelos tipo COSMO-RS e menor dependência de dados experimentais quando comparado com modelos baseados em contribuição de grupos. O F-SAC pode também ser estendido para aplicação com IL de forma muito menos custosa que os modelos clássicos de contribuição de grupos.

1.2 Estrutura do Trabalho

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos, estruturados da seguinte forma:

No Capítulo 1 (este capítulo), foi apresentada a motivação e os objetivos do presente trabalho.

O Capítulo 2 apresenta os principais modelos de energia livre de Gibbs em excesso (G^E) encontrados na literatura, assim como suas vantagens e desvantagens. Ainda, é apresentada em detalhes a teoria e o equacionamento de um modelo tipo COSMO-RS que foi tomado como base para o desenvolvimento do novo modelo.

O modelo desenvolvido neste trabalho, com suas considerações e equacionamento, é apresentado no Capítulo 3, assim como sua extensão para o uso com líquidos iônicos.

Uma comparação do novo modelo com os modelos já consagrados, aplicado-os na predição do IDAC e de equilíbrios líquido-vapor, é mostrada no Capítulo 4. Os resultados são apresentados e discutidos.

Finalmente, no Capítulo 5, as conclusões do trabalho são apresentadas, bem como perspectivas de futuros trabalhos a serem desenvolvidos.

Capítulo 2

Modelos de Gibbs em Excesso

2.1 Relação com o Coeficiente de Atividade

Em termodinâmica, é usual tomar modelos de coeficiente de atividade (γ_i) e modelos de energia livre de Gibbs em excesso (G^E) quase que como sinônimos, uma vez que estão diretamente relacionados (SMITH et al., 2007):

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.1)$$

Para chegar nesta relação, algumas definições devem ser consideradas.

O ponto de partida para esta dedução é o modelo de solução ideal. Simplificadamente, pode-se dizer que as substâncias que compõem uma solução ideal comportam-se como se estivessem puras. Para uma definição formal, primeiramente recorre-se ao comportamento de uma mistura de gases ideais:

$$\mu_i^{\text{GI}} \equiv \bar{g}_i^{\text{GI}} = g_i^{\text{GI}} + RT \ln y_i \quad (2.2)$$

onde g_i^{GI} e \bar{g}_i^{GI} são a energia livre de Gibbs do componente i puro e energia livre de Gibbs parcial molar do componente i , ambas na condição de gás ideal. A extensão natural desta expressão para uma solução ideal é:

$$\mu_i^{\text{ID}} \equiv \bar{g}_i^{\text{ID}} = g_i + RT \ln x_i \quad (2.3)$$

onde g_i corresponde à energia livre de Gibbs do componente i puro nas condições de

temperatura e pressão da solução. O sobrescrito ID indica uma propriedade de solução ideal.

As funções em excesso são definidas como a diferença entre propriedades termodinâmicas de soluções reais quando comparadas a soluções ideais nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Por exemplo, para a energia livre de Gibbs de excesso molar:

$$g^E \equiv g - g^{ID} \quad (2.4)$$

onde g^E é a energia livre de Gibbs em excesso e g é a energia livre de Gibbs de uma solução real.

Pela definição, as propriedades em excesso de misturas ideais são iguais a zero. Uma vez que uma substância pura é uma solução ideal, naturalmente as propriedades em excesso também tendem a zero quando tende-se a uma substância pura.

Funções parciais molares em excesso são definidas de maneira análoga às propriedades termodinâmicas parciais molares. Para o caso da energia livre de Gibbs parcial molar em excesso fica:

$$\bar{g}_i^E \equiv \left(\frac{\partial n^T g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.5)$$

onde n_i é o número de mols do componente i em solução e n^T é o número total de mols.

A fugacidade de uma espécie i pura (f_i) e em solução (\hat{f}_i) são definidas como:

$$g_i \equiv RT \ln f_i + K_i(T) \quad (2.6)$$

$$\mu_i \equiv RT \ln \hat{f}_i + K_i(T) \quad (2.7)$$

onde $K_i(T)$ é uma constante de integração que depende somente da temperatura e da substância.

A subtração da Equação 2.6 e da Equação 2.7 fornece a relação geral:

$$\mu_i - g_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (2.8)$$

Para o caso particular de uma solução ideal:

$$\mu_i^{\text{ID}} \equiv \bar{g}_i^{\text{ID}} = g_i + RT \ln \frac{\hat{f}_i^{\text{ID}}}{f_i} \quad (2.9)$$

Comparando a Equação 2.3 com a Equação 2.9, tem-se:

$$\hat{f}_i^{\text{ID}} = x_i f_i \quad (2.10)$$

Por fim, outra definição importante é a de coeficiente de atividade. O γ_i é a razão entre a fugacidade da substância i em uma solução real e a fugacidade desta substância em uma solução ideal.

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{f_i^{\text{ID}}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.11)$$

Como mencionado anteriormente, o γ_i mede a não-idealidade do comportamento de substâncias em fase líquida, sendo $\gamma_i = 1$ para o caso de solução ideal.

Uma vez listadas as definições necessárias, parte-se da definição de propriedade em excesso (Equação 2.4), na condição de temperatura e pressão constante, para um componente i em solução, e chega-se a:

$$\bar{g}_i^{\text{E}} = \bar{g}_i - \bar{g}_i^{\text{ID}} = RT \left[\ln \hat{f}_i - \ln x_i f_i \right] \quad (2.12)$$

ou

$$\bar{g}_i^{\text{E}} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.13)$$

Aplicando a definição de coeficiente de atividade na Equação 2.13, obtém-se a relação entre a energia livre de Gibbs parcial molar e o coeficiente de atividade:

$$\bar{g}_i^{\text{E}} = RT \ln \gamma_i \quad (2.14)$$

A Equação 2.1 é alcançada simplesmente aplicando a definição de propriedade parcial molar (Equação 2.5) na equação acima.

2.2 Modelos Não-Preditivos

Qualquer expressão para g^E , deve obedecer à condição de contorno a seguir:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} g^E = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.15)$$

Os primeiros modelos eram obtidos de forma totalmente empírica. Eles tentavam correlacionar dados experimentais a g^E através simplesmente de ajustes de polinômios baseados na composição da mistura. Neste sentido, um desenvolvimento em série pode ser utilizado para chegar na equação conhecida como expansão de Redlich-Kister:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots] \quad (2.16)$$

2.2.1 Modelos de Margules

A expressão mais simples que obedece as condições de contorno acima apresentadas é obtida truncando a Equação 2.16 no primeiro termo:

$$g^E = Ax_1 x_2 \quad (2.17)$$

onde A é uma constante empírica com unidades de energia por mol, característica dos componentes 1 e 2 e depende exclusivamente da temperatura.

As expressões dos coeficientes de atividade para uma mistura binária podem então ser derivadas da Equação 2.17, com o auxílio da equação Equação 2.1:

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad \text{e} \quad RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (2.18)$$

Este modelo foi o pioneiro e é conhecido como equações de Margules de um parâmetro ou dois sufixos. Ele fornece uma representação satisfatória para o comportamento do coeficiente de atividade somente para misturas líquidas com constituintes de tamanho, configuração e natureza química similares (PRAUSNITZ, 1999). Isso se deve ao fato de o modelo ter uma expressão simétrica na composição e, conseqüentemente, os γ_i também serão simétricos. Como o modelo é dependente de apenas um

parâmetro (A), este deve conter informações dos dois componentes da mistura. Sua determinação costuma ser empírica, utilizando dados experimentais previamente disponíveis da mistura estudada.

A Equação 2.16 pode ser ainda truncada no segundo termo, dando origem ao modelo de Margules de dois parâmetros ou três sufixos. Este modelo tem mais flexibilidade que o anterior, uma vez que não gera mais respostas simétricas para os coeficientes de atividade. As equações para uma mistura binária são apresentadas a seguir:

$$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2)] \quad (2.19)$$

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3 \quad \text{e} \quad RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3 \quad (2.20)$$

Há ainda outros modelos de Margules com três ou mais parâmetros, assim como os anteriores, eles são obtidos truncando a expansão de Redlich-Kister em diferentes termos. Quanto mais parâmetros, mais adequadamente o modelo consegue representar misturas complexas. No entanto, para a obtenção de mais parâmetros empíricos relevantes, é necessária uma quantidade cada vez maior de dados experimentais com a maior exatidão possível.

2.2.2 Modelo de van Laar

Partindo de algumas simplificações e considerações, van Laar desenvolveu um novo modelo através das relações termodinâmicas clássicas associadas com a equação de van der Waals. Primeiramente, van Laar considerou uma mistura de dois líquidos a temperatura e pressão constantes onde não há variação de volume (ou seja, $v^E = 0$) e a entropia da mistura é assumida como sendo de uma solução ideal ($s^E = 0$). Assim, sabendo que a pressão constante:

$$g^E = u^E + Pv^E - Ts^E \quad (2.21)$$

e aplicando as simplificações de van Laar, chega-se a:

$$g^E = u^E \quad (2.22)$$

Então, para determinar a troca de energia da mistura, van Laar construiu um ciclo térmico com três passos: (i) expansão (vaporização) isotérmica de cada líquido puro até a situação de gás ideal; (ii) mistura de gases ideais; (iii) compressão (liquefação) isotérmica da mistura de gases ideais até a condição inicial, obtendo uma mistura líquida. Como as funções de estado independem do caminho, a variação de energia da mistura pode ser obtida como a soma da variação de energia de cada um dos três passos:

$$\Delta u = u^E = \Delta u_I + \Delta u_{II} + \Delta u_{III} \quad (2.23)$$

Assim, através da relação termodinâmica:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \quad (2.24)$$

e da equação de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.25)$$

pode-se determinar o Δu de todos os passos:

$$\Delta u_I = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2} \quad (2.26)$$

onde o volume molar foi substituído pela constante b de acordo com a teoria de van der Waals¹. Em mistura de gases ideais não há variação de energia, logo, $\Delta u_{II} = 0$. E por fim:

$$\Delta u_{III} = -\frac{a_{\text{mist}}}{b_{\text{mist}}} \quad (2.27)$$

onde

$$a_{\text{mist}} = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} \quad \text{e} \quad b_{\text{mist}} = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (2.28)$$

Ao substituir as equações de Δu dos três passos na Equação 2.23 e rearranjando os termos, chega-se a:

$$g^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (2.29)$$

¹O volume molar de um líquido bem abaixo de sua temperatura crítica pode ser aproximado pela constante b .

Esta é conhecida como a equação de van Laar, de onde pode-se derivar as expressões para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A' x_1}{B' x_2}\right)^2} \quad \text{e} \quad \ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right)^2} \quad (2.30)$$

onde

$$A' = \frac{b_1}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad \text{e} \quad B' = \frac{b_2}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (2.31)$$

É importante notar que neste modelo, o coeficiente de atividade é inversamente proporcional a temperatura, como observado para a maioria das misturas. Além disso, o coeficiente de atividade predito para ambos os componentes é sempre positivo. Apesar da teoria de van Laar ser bem fundamentada, as predições do modelo não são muito boas, principalmente devido ao uso da equação de van der Waals (PRAUSNITZ, 1999).

2.2.3 Modelo de Wilson

Os modelos empíricos aqui mencionados tem sua aplicação limitada a misturas compostas por componentes de tamanho, estrutura e natureza química semelhantes. Buscando contornar esta limitação, foram propostos modelos que utilizam o conceito de composições locais. Onde, dependendo da magnitude das interações moleculares, determinados pontos da solução podem possuir uma composição (local) diferente da composição global do sistema.

O primeiro modelo baseado em considerações moleculares foi proposto por Wilson (1964), onde a expressão da energia livre de Gibbs em excesso, para uma mistura multicomponente, é a seguinte:

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (2.32)$$

onde

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{v_j}{v_i} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad \text{e} \quad \Lambda_{ji} \equiv \frac{v_i}{v_j} \exp \left(- \frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT} \right) \quad (2.33)$$

são os dois parâmetros de ajuste do modelo de Wilson. Estes estão relacionados com os volumes molares dos componentes puros (v_i) e com a energia de interação entre as moléculas (λ_{ij}).

A expressão generalizada do coeficiente de atividade para uma mistura multi-componente é dado por:

$$\ln \gamma_k = -\ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{kj} \right) + 1 - \sum_i \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}} \quad (2.34)$$

A principal desvantagem do modelo de Wilson é sua incapacidade de prever imiscibilidade entre dois líquidos.

2.2.4 Modelo NRTL

O modelo NRTL (*Non-Random Two-Liquid*), desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968), também usa o conceito de composições locais. Porém, ao contrário do modelo de Wilson, permite o cálculo de equilíbrio entre duas fases líquidas. A equação para a energia livre de Gibbs em excesso do modelo é:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_l G_{li} x_l} \quad (2.35)$$

onde

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2.36)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (2.37)$$

sendo g_{ij} parâmetros característicos da energia de interação entre as moléculas i e j e α_{ij} relacionado ao grau de não-randomicidade da mistura. Quando o $\alpha_{ij} = 0$ a mistura é completamente randômica e a Equação 2.35 se reduz ao modelo de Margules de um parâmetro (PRAUSNITZ, 1999).

De acordo com o modelo NRTL, o coeficiente de atividade para qualquer componente i é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_l G_{li} x_l} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_l G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_r x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_l G_{lj} x_l} \right) \quad (2.38)$$

2.2.5 Modelo UNIQUAC

Por fim, o último dos modelos não preditivos apresentados aqui, é o UNIQUAC (*UNIversal QUAsi-Chemical*) proposto por Abrams e Prausnitz (1975). Neste modelo, a equação de g^E consiste em duas partes:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g_{\text{comb}}^E}{RT} + \frac{g_{\text{res}}^E}{RT} \quad (2.39)$$

onde o primeiro termo descreve a contribuição entrópica, devido às diferenças no tamanho e forma das moléculas; e o segundo termo é determinado pela diferença de forças intermoleculares e volumes livres entre os componentes, sendo a contribuição energética representada pela entalpia da mistura. Para uma mistura multicomponente, estes termos são descritos por:

$$\frac{g_{\text{comb}}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (2.40)$$

$$\frac{g_{\text{res}}^E}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (2.41)$$

onde z é o número de coordenação, para o qual assume-se o valor padrão de 10; θ_i e ϕ_i são as frações de área e de volume da espécie i , respectivamente, dadas por:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \text{e} \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.42)$$

onde q_i e r_i são os parâmetros de área superficial e volume da espécie i , respectivamente.

Os parâmetros ajustáveis do modelo, τ_{ij} , são dados em termos de u_{ij} , que representa a energia de interação entre as moléculas i e j :

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right) \quad (2.43)$$

Através da derivação da Equação 2.39, é então obtida a expressão para o coeficiente de atividade:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \\ & - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \end{aligned} \quad (2.44)$$

onde

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.45)$$

Nos métodos de contribuição de grupos, uma molécula é descrita como uma coleção independente de grupos funcionais pré-definidos e uma mistura é formada a partir desses grupos funcionais. Suas propriedades podem então ser estimadas com base nas interações destes grupos. O modelo UNIQUAC utiliza esta metodologia para determinar os parâmetros r_i e q_i , calculando assim o termo combinatorial. Por outro lado, o termo residual depende dos parâmetros binários u_{ij} de cada molécula i e j em mistura, que são estimados através do ajuste a dados experimentais.

2.3 UNIFAC e Variantes

2.3.1 Equacionamentos

Modelos termodinâmicos preditivos são aqueles que não dependem diretamente de dados experimentais. Diferente dos modelos clássicos apresentados na seção anterior, que dependem de parâmetros de interação entre moléculas: λ_{ij} para o Wilson, g_{ij} para o NRTL e u_{ij} para o UNIQUAC.

Baseado na metodologia UNIQUAC, Fredenslund et al. (1975) apresentaram um novo método que utiliza a contribuição de grupos, o UNIFAC (*UNIQUAC Functional group Activity Coefficients*). No novo modelo, tanto o termo combinatorial quanto o residual são calculados com contribuição de grupos. Como a interação entre moléculas foi substituída pela interação entre grupos funcionais, o UNIFAC depende apenas indiretamente dos dados experimentais.

Ao lidar com modelos de g^E , geralmente tem-se interesse no comportamento da fase líquida, sendo os efeitos da pressão muitas vezes desconsiderados. Assim, a partir das relações termodinâmicas padrão, os coeficientes de atividade da fase líquida γ_i , função da temperatura e da composição, podem também ser calculados como a soma de uma parte combinatorial e uma parte residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{res}} + \ln \gamma_i^{\text{comb}} \quad (2.46)$$

Na formulação original, a contribuição combinatorial do UNIFAC é independente da temperatura, sendo função da composição x_i , dos volumes de van der Waals relativos dos grupos funcionais (R_k), e de suas áreas superficiais de van der Waals relativas (Q_k).

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right] \quad (2.47)$$

sendo V_i e F_i as frações de volume e área superficial da espécie i na mistura, dadas por:

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \text{e} \quad F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.48)$$

O volume (r_i) e a área superficial (q_i) de van der Waals relativos da molécula i podem ser calculados utilizando as propriedades R_k e Q_k dos subgrupos k , que são conhecidas.

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad \text{e} \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.49)$$

onde $\nu_k^{(i)}$ é o número de vezes que o subgrupo k aparece na molécula i .

O termo residual pode ser obtido utilizando a contribuição do coeficiente de atividade dos subgrupos k na mistura (Γ_k) e na espécie i pura $\Gamma_k^{(i)}$:

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \sum_k \nu_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (2.50)$$

$$\Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.51)$$

com a fração de área superficial Θ_m e a fração molar do subgrupo m na mistura X_m são calculados como segue:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.52)$$

$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^{(j)} x_j} \quad (2.53)$$

A dependência com a temperatura está presente no parâmetro de interação de grupos Ψ_{nm} , que leva em conta as interações energéticas dos grupos funcionais m e n através de a_{mn} e a_{nm} :

$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{u_{nm} - u_{mm}}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (2.54)$$

onde u_{nm} é a energia de interação entre os grupos n e m , porém, esta energia frequentemente tem fraca dependência com a temperatura, podendo ser substituída pelo parâmetro binário a_{nm} .

O UNIFAC foi desenvolvido inicialmente para predição de equilíbrios líquido-vapor (*Vapor-Liquid Equilibria* - VLE), assim os parâmetros de interação entre grupos requeridos pelo modelo foram estimados através de regressões utilizando principalmente dados experimentais de VLE (GMEHLING et al., 1993). Tanto os parâmetros binários, a_{nm} e a_{mn} , quanto os parâmetros estruturais dos subgrupos, R_k e Q_k , são tabelados. Pelo conceito de contribuição de grupos, as interações entre os grupos n e m independem da molécula que os contém. Assim, os valores gerados podem ser utilizados para qualquer mistura binária ou multicomponente que envolvam os grupos estimados, mesmo para aquelas substâncias que não foram incluídas na estimativa inicial. Porém, apesar do número de parâmetros de interação ser muito menor (substituição da interação entre moléculas por interação entre grupos funcionais), isso impossibilita a distinção entre isômeros.

Utilizando o modelo UNIFAC na sua forma original, é possível obter desempenho satisfatório no cálculo do equilíbrio líquido-vapor, inclusive prevendo pontos de azeótropo. No entanto, os mesmos resultados frequentemente não são obtidos na predição de coeficiente de atividade em diluição infinita (*Infinite Dilution Activity Coefficient* - IDAC) ou sistemas com componentes muito diferentes em tamanho, principalmente para sistemas assimétricos. Isto não é surpreendente, uma vez que os dados de VLE normalmente cobrem apenas o intervalo de concentrações de 5% a 95% molar. Além disso, com dados de VLE de diferentes autores nenhuma informação confiável sobre a dependência com a temperatura pode ser obtida (GMEHLING et al., 1993).

Uma série de modificações empíricas, tanto no termo combinatorial quanto na dependência com a temperatura do termo energético, foram propostas por Weidlich e Gmehling (1987) dando origem à modificação conhecida como UNIFAC (Do), como uma referência à cidade de Dortmund. Além disso, este novo modelo teve seus parâmetros estimados com um amplo conjunto de dados de IDAC, entalpia em excesso e VLE. Este primeiro trabalho foi seguido por quatro outros, onde o modelo foi revisado e estendido (GMEHLING et al., 1993; GMEHLING et al., 1998; GMEHLING et al., 2002;

JAKOB et al., 2006). A nova expressão para a contribuição combinatorial é:

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = 1 - V'_i + \ln V'_i - 5q_i \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right] \quad (2.55)$$

onde as variáveis V_i e F_i permanecem inalteradas, dadas conforme a Equação 2.48, e foi adicionado um V'_i , alterado empiricamente pela adição dos expoentes 3/4:

$$V'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (2.56)$$

O parâmetro de interação de grupos Ψ_{nm} também foi modificado:

$$\Psi_{nm} = \exp \left(- \frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T} \right) \quad (2.57)$$

sendo a_{nm} (a_{mn}), b_{nm} (b_{mn}) e c_{nm} (c_{mn}) parâmetros de interação entre os grupos n e m . A introdução desta nova dependência dos parâmetros de interação com a temperatura, permitiu uma descrição mais confiável do comportamento real das misturas em uma ampla faixa de temperatura. As modificações propostas levaram a uma melhora significativa do modelo. No caso da predição do IDAC e da entalpia em excesso, a melhoria foi superior a 70%, enquanto que para o VLE foi de 23% (WEIDLICH; GMEHLING, 1987).

Um exemplo da matriz de parâmetros para o UNIFAC (Do) modificado pode ser visto em Wittig et al. (2003), reproduzido na Figura 2.1 por conveniência.

2.3.2 Vantagens e Desvantagens

Atualmente, os modelos preditivos de coeficiente de atividade de maior sucesso são os baseados em contribuição de grupos, tais como UNIFAC e UNIFAC modificado (GRENSEMANN; GMEHLING, 2005). São os modelos termodinâmicos preditivos mais confiáveis e mais amplamente utilizados por engenheiros para prever as propriedades termodinâmicas de misturas (MU et al., 2007b).

Nos métodos de contribuição de grupos, uma molécula é descrita como uma coleção independente de grupos funcionais pré-definidos e uma mistura é formada a partir desses grupos funcionais. O coeficiente de atividade de uma molécula em uma

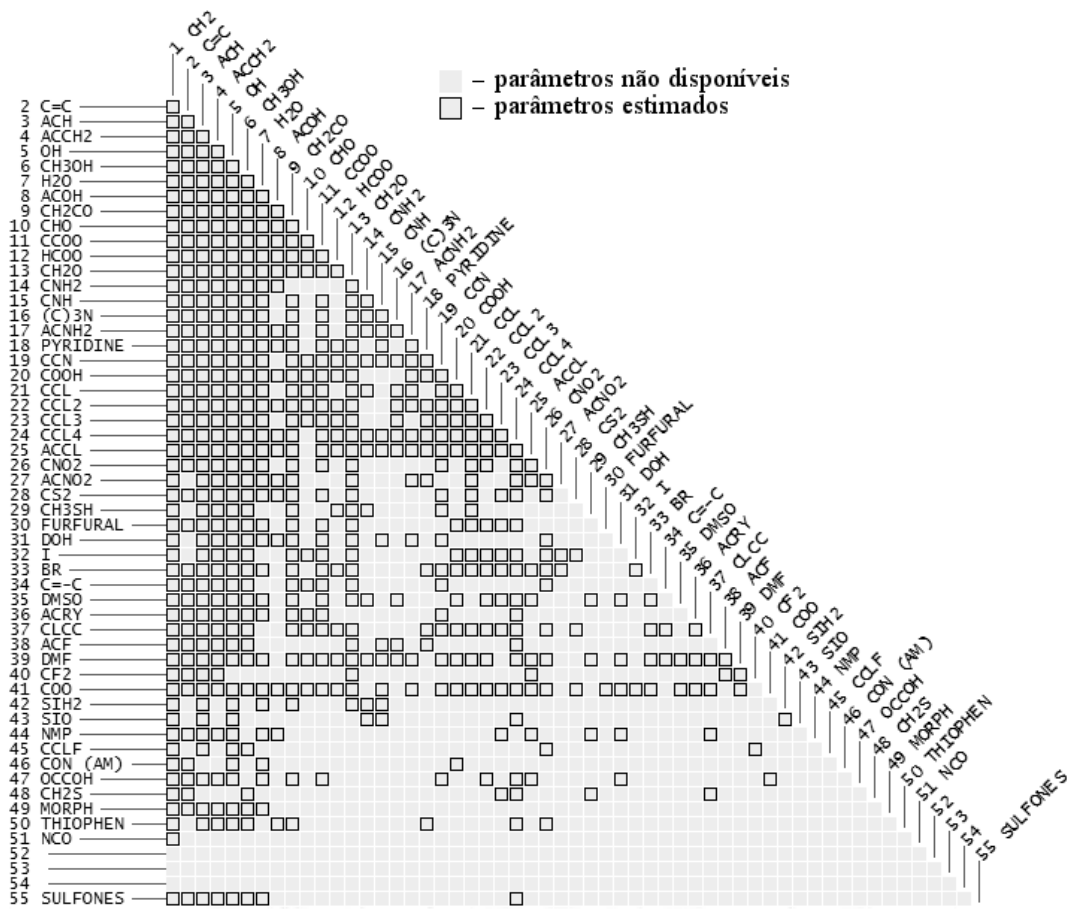


Figura 2.1: Matriz de parâmetros do modelo UNIFAC (Do) conforme Wittig et al. (2003). Fonte da imagem: http://en.wikipedia.org/wiki/UNIFAC_Consortium.

mistura é obtido utilizando os coeficientes de atividade dos grupos constituintes da mistura. Tais métodos reduzem significativamente o número de parâmetros necessários para prever o comportamento de fases para uma grande variedade de misturas (LIN; SANDLER, 2002). Depois que os parâmetros de interação são ajustados com dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas que contêm os mesmos grupos funcionais, as propriedades de qualquer mistura composta por estes grupos funcionais podem ser calculadas. No entanto, estes modelos ainda requerem uma grande quantidade de dados experimentais para que as suas matrizes de parâmetros sejam determinadas. A necessidade de dados experimentais é tão grande que, mesmo para um número limitado de grupos funcionais, ainda não foi possível completar estas matrizes com os parâmetros para todas as possíveis interações, como ilustrado na Figura 2.1. Isso se agrava ainda mais em se tratando de líquidos iônicos que devido à deslocalização de carga requerem uma extensão das definições dos grupos.

A qualidade das predições do UNIFAC dependem da similaridade do novo sistema com o banco de dados utilizado na sua parametrização (LIN; SANDLER, 2002). Para prever o comportamento de uma mistura real, os parâmetros de interação entre todos os grupos na mistura devem ser conhecidos. Assim, métodos de contribuição de grupo não são aplicáveis a misturas que contêm novos grupos funcionais, ainda não parametrizados (MU et al., 2007b).

Não há nenhuma maneira óbvia de melhorar esses modelos além de abordagens empíricas, como a adição de novos grupos funcionais e o aumento da base de dados utilizada para ajustar os parâmetros (LIN; SANDLER, 2002). Essa limitação também foi observada no estudo de Staudt et al. (2010). Isso diminui as possibilidades de melhoria e evolução deste tipo de modelo. Além disso, métodos de contribuição de grupo sofrem com a incapacidade de distinção entre isômeros, pois as interações entre os grupos funcionais dentro da molécula e suas posições, não são considerados (MU et al., 2007b).

Apesar dos méritos inquestionáveis dos modelos de contribuição de grupos atualmente disponíveis, ainda há algumas dificuldades. A necessidade de grandes conjuntos de dados experimentais para a determinação dos parâmetros de interação dos grupos funcionais, a incapacidade de distinguir entre os isômeros e sua dificuldade de evolução, são alguns exemplos. Isso abre possibilidades para modelos que possam suprir essas carências.

Além disso, para estes métodos semi-empíricos falta uma base teórica para a definição de grupos funcionais, às vezes, levando a predições não confiáveis. À luz disto, um modelo de g^E fisicamente fundamentado, chamado GEQUAC (*Gibbs-energy model Group-surface Explicit QUAsiChemical*), foi proposto por Egner e colaboradores (EGNER et al., 1997; EGNER et al., 1999). Neste modelo, a superfície molecular é subdividida em segmentos que permitem a descrição de misturas líquidas associativas e não associativas levando em conta explicitamente as fortes interações que diferentes polos da superfície da molécula têm entre si quando em misturas (EHLKER; PFENNIG, 2002). Porém, similarmente aos modelos UNIFAC, os parâmetros do GEQUAC não são uma função dos grupos (ou segmentos de superfície) por si só, mas dos possíveis pares interagindo em solução.

2.4 Modelos tipo COSMO-RS

2.4.1 Revisão

Uma alternativa aos modelos clássicos são os modelos baseados na técnica COSMO (*COnductor-like Screening MOdel*) (KLAMT; SCHUURMANN, 1993). Estes modelos utilizam os cálculos de estrutura eletrônica da mecânica quântica em substituição aos dados experimentais e apenas um pequeno conjunto de parâmetros universais deve ser calibrado. Assim, é possível prever propriedades termofísicas sem quaisquer dados experimentais. Os poucos parâmetros de entrada necessários precisam ser estimados apenas uma vez para todas as substâncias. Por esta razão, modelos baseados em COSMO são considerados modelos (quase) totalmente preditivos. A Figura 2.2 apresenta uma ilustração de resultados dos cálculos COSMO para a distribuição de cargas superficiais aparentes das moléculas de benzeno e acetona.

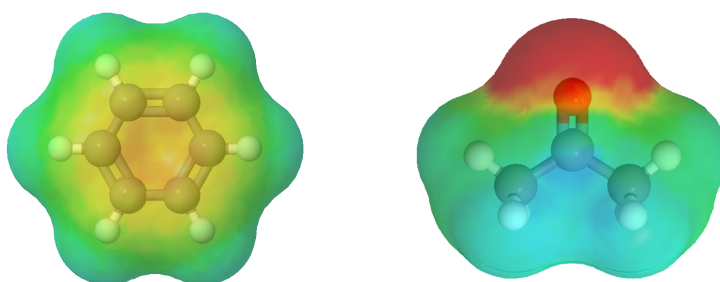


Figura 2.2: Resultado dos cálculos COSMO para as moléculas de benzeno e acetona.

Como exemplificado na Figura 2.2, são determinadas as cargas superficiais induzidas para cada molécula isolada submersa em um condutor perfeito. O desafio aqui é como prever o comportamento das misturas (coeficiente de atividade) com base apenas na informação das cargas induzidas das moléculas isoladas. O primeiro modelo capaz de fazer isto foi o COSMO-RS (*COnductor-like Screening Model for Real Solvent*) (KLAMT, 1995).

Baseado na técnica COSMO, Klamt propôs uma perspectiva completamente nova para a termodinâmica da fase líquida (LIN; SANDLER, 2002). Em contraste com os modelos de g^E existentes, Klamt partiu da solvatação das moléculas em um condutor e

desenvolveu o COSMO-RS. Segundo definição da IUPAC (2009), solvatação é qualquer interação de estabilização entre um soluto (ou agrupamento de soluto) e o solvente, ou interação similar do solvente com grupos de um material insolúvel. Tais interações geralmente envolvem forças eletrostáticas e de van der Waals, bem como efeitos químicos mais específicos, como a formação de ligação de hidrogênio. Em princípio, o modelo pode ser usado para determinar o coeficiente de atividade de qualquer espécie em qualquer mistura.

Nos modelos tipo COSMO-RS, as moléculas são tratadas como um conjunto de *segmentos* de superfície. Uma expressão para o potencial químico destes segmentos em fase líquida foi derivado de modo que as energias de interação entre os segmentos são calculadas com base nos resultados de cálculos COSMO. O potencial químico de cada molécula é então obtido somando-se as contribuições dos segmentos que a compõe.

Estes modelos estão ganhando espaço e pequenas modificações são continuamente propostas na literatura. Klamt et al. (1998) reparametrizaram o modelo COSMO-RS, utilizando-o com um método mais rigoroso para os cálculos COSMO. Posteriormente, seguindo a teoria proposta originalmente por Klamt, Lin e Sandler (2002) propuseram uma variante para o modelo original, o qual chamaram de COSMO-SAC (*Segment Activity Coefficient*).

Grensemann e Gmehling (2005) desenvolveram uma modificação do COSMO-RS, chamada COSMO-RS(OI), modificando o termo entrópico e recalibrando os parâmetros do modelo, utilizando seu vasto banco de dados. Além disso, foi introduzida uma nova formulação para a contribuição de ligação de hidrogênio. Originalmente, qualquer segmento com densidade de carga maior do que um valor de corte poderia fazer ligação de hidrogênio. Foi então proposta a utilização de uma segunda distribuição de cargas, somente para os segmentos de superfície de átomos onde a ligação de hidrogênio é fisicamente significativa. Adicionando, assim, um conhecimento prévio desse fenômeno ao termo empírico da formulação original.

Posteriormente, esta ideia foi aplicada também ao modelo COSMO-SAC por Wang et al. (2007). Uma formulação ainda mais refinada foi proposta em seguida por Hsieh et al. (2010). Onde não somente os segmentos que podem fazer ligação de hidrogênio são identificados, como também são classificados de acordo com a in-

tensidade dessa ligação.

Aparte ao estudo de novas formulações para o termo de contribuição da ligação de hidrogênio, outras frentes vem sendo atacadas. Wang et al. (2009) e Gerber e Soares (2012) analisaram a utilização de outros métodos para a realização dos cálculo COSMO, assim como a influência de alguns de seus parâmetros internos. Soares (2011) realizou um estudo detalhado da contribuição entrópica para os modelos tipo COSMO-RS.

Uma das características marcantes dos modelos tipo COSMO-RS é a capacidade de prever coeficientes de atividade com base apenas em informações de componentes puros usando uma teoria de segmentos de superfície de contato. Por outro lado, todos os outros modelos clássicos de coeficiente de atividade dependem: i) ou de parâmetros de interação molecular em pares (*ex.* Wilson, NRTL e UNIQUAC, apresentados na Seção 2.2); ii) ou de parâmetros de interação entre pares de grupos funcionais (*ex.* UNIFAC e GEQUAC, como exposto na Seção 2.3).

Infelizmente, embora os modelos tipo COSMO-RS apresentem características teóricas excepcionais, bons resultados são observados apenas em questões qualitativas, semi-quantitativas e em testes de seleção de solvente. A precisão necessária para tarefas de engenharia, tais como a otimização de sistemas de separação, está além da resolução dos modelos atuais (KLAMT; ECKERT, 2000; GRENSEMANN; GMEHLING, 2005; KLAMT et al., 2010). Melhora quantitativa do ajuste com dados experimentais é geralmente obtida por meio de modificações empíricas. Para citar alguns exemplos, em Grensemann e Gmehling (2005) os autores *corrigem* a distribuição de carga superficial aparente da água e também excluem empiricamente segmentos de superfície aceptores de ligação de hidrogênio para o grupo de éter. Em Gerber e Soares (2010) os autores introduziram um fator empírico para dimensionar as contribuições energéticas. Em Reinisch et al. (2011), áreas superficiais são empiricamente alteradas quando se trabalha com sistemas éter-água.

No atual estágio de desenvolvimento, os modelos baseados em COSMO estão muito próximos de chegar ao ponto de se tornar uma ferramenta prática de engenharia química. Pode-se esperar que esses modelos se tornem um suplemento valioso aos já tradicionais modelos de contribuição de grupos na físico-química e na engenharia

química (KLAMT et al., 2010; GERBER; SOARES, 2010).

2.4.2 Teoria COSMO

A técnica COSMO foi proposta por Klamt e Schuurmann (1993) e proporcionou o surgimento de uma nova classe de modelos termodinâmicos. Porém, somente com ela não é possível obter informações do comportamento de misturas, como o γ_i . Os autores desenvolveram um método prático e aplicável para determinar a *blindagem* que um soluto sofre quando dentro de um condutor. Partindo de algumas aproximações, foi possível achar um resultado exato para moléculas de formato arbitrário, não apenas esferas perfeitas. Essa é a informação utilizada pelos modelos tipo COSMO-RS para calcular o coeficiente de atividade de misturas.

A metodologia básica para determinação da estrutura eletrônica em química quântica descreve, usualmente, moléculas isoladas a uma temperatura zero Kelvin, no seu estado fundamental (ou *ground state*). Assim, permite uma descrição realista apenas para moléculas no vácuo ou em fase gasosa. A técnica COSMO é uma das possíveis extensões dos métodos básicos da química quântica para a descrição das fases líquidas. Este método descreve uma molécula em solução da determinação da estrutura eletrônica de uma molécula de soluto com uma representação aproximada do solvente circundante como um condutor perfeito.

Mesmo uma molécula neutra pode apresentar cargas deslocalizadas, induzindo um campo elétrico à sua volta. Porém, dentro de um condutor perfeito, a condutividade é infinita e o campo elétrico é zero. Quando uma molécula é imersa em um condutor perfeito, a única maneira de satisfazer o campo elétrico nulo é o anulando imediatamente após a superfície que separa a molécula do condutor. Ou seja, a molécula é *blindada* com uma carga com sinal oposto à carga induzida na sua superfície. Assim, uma molécula de soluto imersa em um condutor perfeito não sente a presença das demais moléculas de soluto, podendo ser tratada como estando isolada.

Mais detalhadamente, cada molécula é considerada como sendo composta pelos núcleos dos átomos, seus elétrons e uma superfície externa. Elas são então introduzidas em uma *cavidade* imersa em um solvente. A cavidade é o espaço que a molécula

arbitrada ocupa sem considerar sua carga. Assim, a superfície externa da molécula coincide com a da cavidade. A superfície é o que separa a molécula do solvente e é onde uma carga aparente é induzida pelos núcleos e elétrons. Para a construção da superfície, imagina-se cada átomo como sendo um núcleo centrado em uma esfera com raio definido. Desta forma, cada átomo é definido por um único parâmetro: seu raio de van der Waals. A superfície é então construída pela união de todas as esferas e posterior suavização. Essa abordagem simplificada da molécula é necessária para determinar, através do método COSMO, informações importantes da substância que serão posteriormente utilizadas pelos modelos em substituição aos dados experimentais.

Os cálculos de química quântica são necessários para encontrar a conformação da molécula que apresenta menor energia, partindo apenas dos átomos que compõem a molécula e como eles estão ligados. Em outras palavras, deseja-se determinar os ângulos e distâncias entre os núcleos dos átomos da molécula para a configuração de menor energia (estrutura mais estável). Esse procedimento é conhecido como otimização de geometria, podendo ser aplicado previamente ou simultaneamente com a aplicação da técnica COSMO.

Os cálculos necessários para a determinação dessas informações estão implementados em diversos pacotes de *software* de química quântica, tais como Gaussian (TRUONG; STEFANOVICH, 1995; BARONE; COSSI, 1998), TURBOMOLE (SCHAFER et al., 2000), MOPAC (STEWART, 2009), DMol3 (ANDZELM et al., 1995) e GAMESS (BALDRIDGE; KLAMT, 1997). Dentre esses, o menos rigoroso é o MOPAC, que é um programa que implementa apenas métodos semi-empíricos, diferindo-se dos demais no grau de sofisticação. A aproximação considerada em métodos semi-empíricos reduz o tempo computacional em ordens de magnitude, como demonstrado por Soares (2011). Segundo o autor, enquanto o MOPAC demora 0,12 segundos para calcular a distribuição de carga da água, o GAMESS demora 61,7 segundos (em um computador tipo Intel(R) Core(TM) 2 Quad CPU com 3.2 Gb de memória). Cabe ressaltar, que dependendo do método utilizado para os cálculos COSMO, é necessário re-calibrar os parâmetros globais do modelo, foi o caso, por exemplo, de Klamt et al. (1998), Wang et al. (2009), Gerber e Soares (2010).

Para determinar-se a superfície da molécula, que envolve os núcleos dos átomos,

são necessárias algumas informações, que são parâmetros de entrada destes *softwares*. Entre os parâmetros de entrada estão o raio do solvente (r_{solv}) e o raio de van der Waals dos átomos que compõem as moléculas (r_{vdw}), ilustrados na Figura 2.3. O raio do solvente serve para determinar a superfície efetiva da molécula, ou seja, a superfície onde o solvente consegue entrar em contato. Isso faz com que a superfície em volta da molécula seja suavizada, sem as reentrâncias que apareceriam no encontro das esferas (átomos). O raio dos átomos são parâmetros específicos dos elementos e podem ser encontrados na literatura (KLAMT et al., 1998; WANG et al., 2007; GERBER; SOARES, 2012).

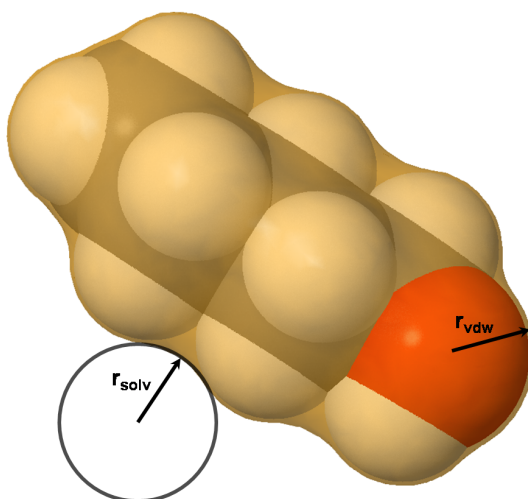


Figura 2.3: Esquema ilustrando o raio do solvente (r_{solv}), o raio de van der Waals dos átomos (r_{vdw}) e a superfície suavizada da molécula de pentanol.

Após a aplicação dos cálculos COSMO, é obtida uma distribuição tridimensional de cargas aparentes induzidas na superfície da molécula pura, Figura 2.4. Esses resultados são para a situação hipotética em que a molécula de soluto está totalmente cercada por um condutor perfeito. Os modelos tipo COSMO-RS usam então estas informações para prever o comportamento de misturas.

2.4.3 Equacionamento

O modelo COSMO-SAC de Lin e Sandler (2002) é uma variante do modelo COSMO-RS introduzido por Klamt (1995). Sendo assim, apenas o equacionamento do COSMO-

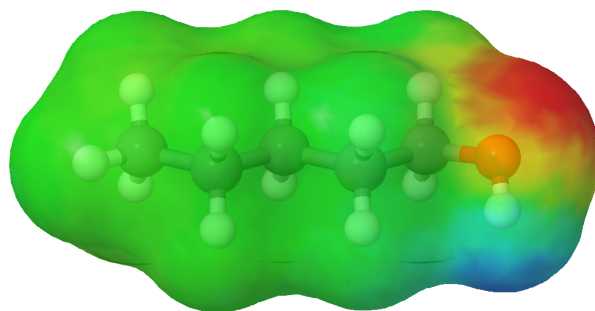


Figura 2.4: Distribuição tridimensional de cargas aparentes induzidas na superfície da molécula de pentanol imersa em um condutor perfeito.

SAC e recentes melhorias deste serão detalhados neste trabalho.

Os modelos tipo COSMO-RS, assim como as variações dos modelos UNIFAC, seguem a formulação de soma de uma contribuição combinatorial e uma contribuição residual, segundo a Equação 2.46:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{res}} + \ln \gamma_i^{\text{comb}}$$

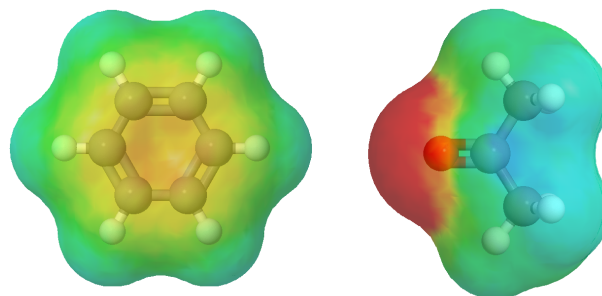
A contribuição combinatorial do COSMO-SAC considerada neste trabalho é similar ao equacionamento presente no UNIFAC (Do) Modificado (Equação 2.55), conforme sugerido por Soares (2011):

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = \ln \phi'_i + 1 - \phi'_i - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.58)$$

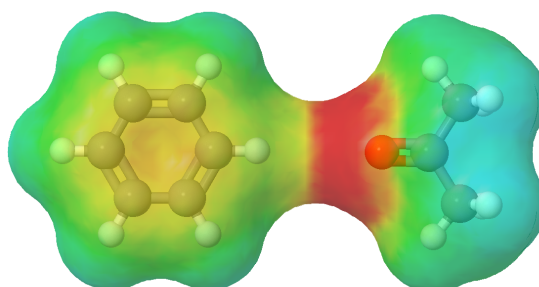
onde $\phi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j$ é a fração de volume normalizada; $\phi'_i = r_i^p x_i / \sum_j r_j^p x_j$ é modificado empiricamente pela adição do expoente p ; $\theta_i = q_i x_i / \sum_j q_j x_j$ é a fração de área superficial normalizada; z é o número de coordenação, geralmente igual a 10; x_i é a fração molar; $r_i = V_i/r$ e $q_i = A_i/q$ são o volume e área superficial normalizados, respectivamente; A_i é a área superficial da cavidade e V_i é o volume da cavidade; q e r são parâmetros universais do modelo, assim como o parâmetro ajustável p .

Nos modelos tipo COSMO-RS, a contribuição residual é calculada baseada em uma teoria de segmentos de superfície em contato. Primeiramente, cada molécula é assumida como estando dentro de uma cavidade, imersa em um condutor perfeito. Nesta situação hipotética, cargas superficiais aparentes podem ser calculadas usando o método COSMO. Este é um método numérico em que a superfície da cavidade necessita ser discretizada em *segmentos* antes da solução numérica efetiva. Resultados

típicos das cargas superficiais aparentes, quando calculado como descrito em Gerber e Soares (2012), estão representados na Figura 2.5 (a).



(a) benzeno e acetona imersos em um condutor perfeito



(b) um contato entre benzeno e acetona com o condutor parcialmente excluído

Figura 2.5: Representação de duas moléculas imersas em um condutor (a) e em contato (b).

Em essência, o modelo leva em conta a diferença energética entre dois segmentos de superfície em contato, quando comparados ao seu contato inicial com um condutor perfeito. Para cada par formado, o condutor é parcialmente excluído. Esta situação é apresentada na Figura 2.5 (b), que representa um possível contato. Finalmente, pode-se imaginar que cada molécula, inicialmente imersa em um condutor, é sequencialmente colocada em contato com outras moléculas até que o estado de solução real seja alcançado (onde não há condutor entre elas).

Claramente, na solução real há infinitos arranjos possíveis e, portanto, um tratamento de termodinâmica estatística faz-se necessário, levando a um conjunto de equações não lineares que necessitam ser resolvidas por iteração. Na realidade, a solução para esse sistema de equações não pode ser realizada em termos de cargas superficiais aparentes tridimensionais. Primeiramente, é realizado uma média e então as cargas

são projetadas em um histograma unidimensional, que é conhecido como o perfil σ , $p_i(\sigma)$. Os perfis σ equivalentes para as moléculas presentes na Figura 2.5 (a) estão representados na Figura 2.6.

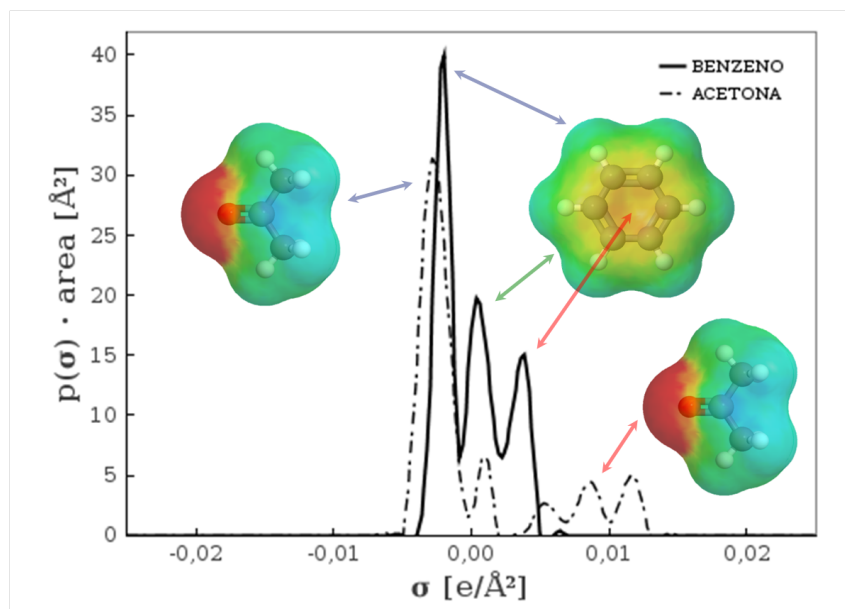


Figura 2.6: Perfil σ e distribuição de carga tridimensional da acetona e do benzeno.

O uso do perfil unidimensional, em substituição da distribuição tridimensional da densidade de carga induzida na superfície molecular, é baseada na suposição de que as interações entre os elementos da superfície molecular são dependentes apenas de uma interação de superfície local entre um par de segmentos (WANG et al., 2007).

No perfil σ , o eixo das abscissas mostra diferentes valores de densidade de carga σ , induzida na superfície das moléculas, esse valor usualmente varia entre $-0,025$ e $0,025 e/\text{Å}^2$. No eixo das ordenadas tem-se a probabilidade de encontrar um segmento com densidade de carga σ , representada pela fração da área superficial da cavidade com esta densidade de carga. A integral de superfície (na área) do perfil σ é sempre igual à carga da molécula, sendo zero para moléculas neutras e tendo valores diferentes de zero ($\dots, -2, -1, +1, +2, \dots$) para íons.

A probabilidade de se encontrar um elemento na molécula i com densidade de

carga σ é representado por:

$$p_i(\sigma) = \frac{n_i(\sigma)}{n_i} = \frac{A_i(\sigma)}{A_i} \quad (2.59)$$

onde $n_i(\sigma)$ é o número total de segmentos com densidade de carga σ ; A_i é a área superficial total da cavidade; e $A_i(\sigma)$ é a área superficial total de todos os segmentos com densidade de carga σ . O número total de segmentos de área superficial de uma molécula é $n_i = A_i/a_{\text{eff}}$, onde $a_{\text{eff}} = \pi r_{\text{av}}^2$ é o segmento de área superficial padrão e r_{av} é o raio médio, um dos parâmetros ajustáveis do modelo.

O resultado dos cálculos COSMO é uma superfície dividida em segmentos, cada um com sua própria área e densidade de carga. Uma vez que o COSMO-SAC exige que todos os segmentos tenham área idêntica, a distribuição de densidade de carga gerada como saída dos cálculos COSMO (σ^*) deve ser submetida a uma média para encontrar uma densidade de carga efetiva da superfície (σ) usando, por exemplo, a equação a seguir:

$$\sigma_m = \frac{\sum_n \sigma_n^* \frac{r_n^2 r_{\text{av}}^2}{r_n^2 + r_{\text{av}}^2} \exp\left(\frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{\text{av}}^2}\right)}{\sum_n \frac{r_n^2 r_{\text{av}}^2}{r_n^2 + r_{\text{av}}^2} \exp\left(\frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{\text{av}}^2}\right)} \quad (2.60)$$

onde d_{mn} é a distância entre os segmentos m e n ; r_n é o raio do segmento de superfície atual; e r_{av} é o raio médio. É comum na literatura encontrar dois valores para o raio médio (GRENSEMANN; GMEHLING, 2005; KLAMT et al., 1998), um usado para determinar a área superficial (r_{eff}) e outro para o procedimento de média do perfil σ . Neste trabalho r_{av} será usado em ambos os cálculos.

Um dos pressupostos básicos do modelo COSMO-RS, também herdado pelo COSMO-SAC, é que todos os segmentos de superfície, após aplicada a média, são independentes. Assim, o perfil σ de um conjunto de moléculas $p(\sigma)$ é simplesmente composto pelos perfis σ de seus componentes.

$$p(\sigma) = \sum_i x_i p_i(\sigma) \quad (2.61)$$

onde x_i é a fração molar da substância i .

Com o perfil σ definido, pode-se calcular a contribuição residual a partir da energia livre de solvatação das moléculas ($\Delta G_{i/s}^{*\text{sol}}$). Esta é definida como a energia livre de carga quando uma molécula de soluto i é transferida de uma posição fixa no gás

ideal para uma posição fixa na solução s , a temperatura e pressão constantes. Assim, o termo residual pode ser calculado por:

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \frac{(\Delta G_{i/s}^{*\text{sol}} - \Delta G_{i/i}^{*\text{sol}})}{RT} \quad (2.62)$$

onde o sobrescrito * é para enfatizar que o soluto está em uma posição fixa.

A energia livre de solvatação pode ser calculada como mencionado acima. Inicialmente, é formada uma cavidade no condutor, equivalente a molécula de soluto sem sua carga. Então, nesta situação hipotética, a carga na molécula é *ligada* e idealmente solvatada. Por fim a carga é restaurada para a situação real, sem o condutor. A energia livre de formação da cavidade ($\Delta G^{*\text{cav}}$) é levada em conta pelo termo combinatorial. A energia livre de solvatação ideal ($\Delta G^{*\text{is}}$) é a mesma para a dissolução de um soluto em um solvente s e em um líquido puro i . Assim, 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 :

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \frac{\beta(\Delta G_{i/s}^{*\text{res}} - \Delta G_{i/i}^{*\text{res}})}{RT} \quad (2.63)$$

onde β é um fator empírico introduzido por Gerber e Soares (2010), sendo igual a unidade na formulação original.

Lembrando da Figura 2.5, tem-se dois passos para o cálculo da energia total do sistema. Quando solvatadas em um condutor, cada molécula tem uma energia eletrostática (E_i^{COSMO}) e uma energia de dispersão (ζA_i), onde ζ é a constante de dispersão. Para sair desta situação hipotética e retornar ao solvente real, usa-se uma teoria de pares de contato. Assim, adiciona-se pares de segmentos em contato para todas as superfícies. Estes segmentos são assumidos como tendo uma energia de interação como cada um dos demais ($E_{\text{pair}}(\sigma_m, \sigma_n)$). Assim, a energia total do sistema, seguindo o caminho proposto por Klamt, é representada por:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i (E_i^{\text{COSMO}} + \zeta A_i) + \sum_{m,n} E_{\text{pair}}(\sigma_m, \sigma_n) \quad (2.64)$$

onde o primeiro termo é a energia na situação hipotética de moléculas imersas em um condutor perfeito; e o segundo termo é a correção para a situação real, sendo σ_m e σ_n as densidades de carga do par de segmentos m e n .

A energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto (ΔG^{*res}) é equivalente ao trabalho requerido para adicionar um segmento extra na superfície do soluto para remover a *blindagem* de carga. E pode ser deduzida a partir da termodinâmica estatística (LIN; SANDLER, 2002; SANDLER, 2010), como descrito a seguir.

Para o desenvolvimento deste modelo, os segmentos de superfície que tenham uma mesma densidade de carga σ foram considerados como sendo de um mesmo tipo de molécula. De modo que a superfície pode ser considerada como uma mistura de vários tipos de moléculas. Esta analogia é necessária para que seja mais fácil de entender a aplicação direta dos conceitos básicos da termodinâmica estatística.

O resultado desta consideração é uma mistura de n_f segmentos com densidade de carga σ_f , equivalente a n_f moléculas da espécie f . Como a teoria considera pares de segmentos, a mistura tem um total de $(1 - f)(f/2)$ tipos de pares formados, sendo n_{mn} é o número de pares formados por segmentos com densidade de carga σ_m e σ_n . Sabendo-se que o número de cada tipo de segmento deve ser conservado, chega-se a f equações de conservação independentes:

$$\begin{aligned} 2n_{11} + n_{12} + \dots + n_{1f} &= n_1 \\ n_{21} + 2n_{22} + \dots + n_{2f} &= n_2 \\ &\vdots \\ n_{f1} + n_{f2} + \dots + 2n_{ff} &= n_f \end{aligned} \tag{2.65}$$

A probabilidade de achar um par formado por segmentos com densidade de carga σ_m e σ_n é dado por:

$$p(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{n_{mn}}{(n_1 + n_2 + \dots + n + f)/2} = \frac{n_{mn}}{N_p} \tag{2.66}$$

sendo N_p o número total de pares formados na mistura.

Um cálculo exato desta probabilidade pode ser obtido, através da função de partição para N segmentos, $Q(N)$, e da energia livre de Helmholtz, $A(N) = -kT \ln Q(N)$. Para simplificar o problema, é assumindo que cada par de segmentos é independente dos demais. Assim, a redução da energia livre de Helmholtz pela remoção de um par (σ_m, σ_n) é equivalente à diminuição do potencial químico destes dois segmentos. Ou seja:

$$A(N - 2) = -kT \ln Q(N - 2) = A(N) - \mu(\sigma_m) - \mu(\sigma_n) \tag{2.67}$$

e

$$\frac{Q(N-2)}{Q(N)} = \exp \left[\frac{\mu(\sigma_m) + \mu(\sigma_n)}{kT} \right] \quad (2.68)$$

Sabe-se que a função de partição é o somatório dos fatores de Boltzmann para todos os estados do sistema, sendo este definido como $\exp(-E_i/kT)$. Ao multiplicar-se o fator de Boltzmann do par (σ_m, σ_n) por $Q(N-2)$, obtêm-se todos os estados que contenham pelo menos um destes pares. Assim, a probabilidade $p(\sigma_m, \sigma_n)$ de achar um par (σ_m, σ_n) num sistema com N segmentos pode ser calculada como a probabilidade de achar um estado que contenha o par (σ_m, σ_n) em todos os estados possíveis do sistema:

$$\begin{aligned} p(\sigma_m, \sigma_n) &= \frac{2^t \exp \left[-\frac{E_{\text{pair}}(\sigma_m, \sigma_n)}{kT} \right] Q(N-2)}{Q(N)} \\ &= 2^t \exp \left[-\frac{E_{\text{pair}}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu(\sigma_m) + \mu(\sigma_n)}{kT} \right] \end{aligned} \quad (2.69)$$

com $t = 0$ quando $m = n$ e $t = 1$ quando $m \neq n$. Isso se deve ao fato de que quando os dois segmentos são iguais, nada muda ao trocá-los de posição.

Para chegar em uma expressão para o potencial químico, parte-se da probabilidade de encontrar um par que contenha um segmento com densidade de carga σ_m . Isso é equivalente a probabilidade de encontrar um segmento com densidade de carga σ_m na mistura.

$$\begin{aligned} \sum_n \frac{1}{2^t} p(\sigma_m, \sigma_n) &= \frac{n_{m1}/2 + n_{m2}/2 + \dots + n_{mm} + \dots + n_{mf}/2}{N_p} \\ &= \frac{n_{m1} + n_{m2} + \dots + 2n_{mm} + \dots + n_{mf}}{n_1 + n_2 + \dots + n_f} \\ &= \frac{n_m}{n_1 + n_2 + \dots + n_f} \\ &= p(\sigma_m) \end{aligned} \quad (2.70)$$

Da Equação 2.69, tem-se:

$$\sum_n \frac{1}{2^t} p(\sigma_m, \sigma_n) = \exp \left[-\frac{E_{\text{pair}}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu(\sigma_m) + \mu(\sigma_n)}{kT} \right] \quad (2.71)$$

Combinando e rearranjando os termos da Equação 2.70 e da Equação 2.71, é obtida a seguinte expressão para o potencial químico de um segmento de superfície

com densidade de carga σ_m :

$$\mu_s(\sigma_m) = -kT \ln \left\{ \sum_n \exp \left[-\frac{E_{\text{pair}}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu_s(\sigma_n)}{kT} \right] \right\} + kT \ln p_s(\sigma_m) \quad (2.72)$$

onde s indica que é na solução.

Definindo o coeficiente de atividade do segmento de carga σ_m ($\Gamma_s(\sigma_m)$), como:

$$\ln p_s(\sigma_m) \Gamma_s(\sigma_m) = \frac{\mu_s(\sigma_m) - \mu^\circ(0)}{kT} \quad (2.73)$$

onde $\mu^\circ(0) = 1/2E_{\text{pair}}(0, 0)$ é o potencial químico de um segmento em uma solução de segmentos neutros. Assim, chega-se a:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (2.74)$$

onde $\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = E_{\text{pair}}(\sigma_m, \sigma_n) - E_{\text{pair}}(0, 0)$, chamado energia de troca, é a energia necessária para obter uma par (σ_m, σ_n) a partir de um par neutro. A energia dos pares de segmentos contém as contribuições de interações eletrostáticas, ou desajuste de carga (E_{mf} , de ligações de hidrogênio (E_{hb}) e não eletrostáticas (E_{ne}), principalmente dispersão).

$$\begin{aligned} E_{\text{pair}}(\sigma_m, \sigma_n) &= E_{mf}(\sigma_m, \sigma_n) + E_{hb}(\sigma_m, \sigma_n) + E_{ne}(\sigma_m, \sigma_n) \\ &= \left(\frac{\alpha'}{2} \right) (\sigma_m + \sigma_n)^2 + c_{hb} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}] \min[0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}] + c_{ne} \end{aligned} \quad (2.75)$$

onde α' é a constante de desajuste de carga; c_{hb} é a constante de ligação de hidrogênio; σ_{hb} é o sigma de corte para ligação de hidrogênio; e σ_{acc} e σ_{don} são o maior e o menor valores de σ_m e σ_n . A energia de interação eletrostática é assumida como sendo constante (c_{ne}), de modo que ela é anulada no $\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)$:

$$\begin{aligned} \Delta W(\sigma_m, \sigma_n) &= \left(\frac{\alpha'}{2} \right) (\sigma_m + \sigma_n)^2 \\ &\quad + c_{hb} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}] \min[0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}] \end{aligned} \quad (2.76)$$

O sistema de equações dado pela Equação 2.74 necessita ser iterado para convergir, como descrito anteriormente na literatura (KLAMT, 1995; LIN; SANDLER, 2002). Isto é uma característica de todos os modelos tipo COSMO-RS, em contraste com modelos explícitos como Wilson, NRTL, ou variantes do UNIFAC.

Aplicando a Equação 2.63 para o coeficiente de atividade do segmento:

$$\ln \Gamma_{\sigma_m} = \frac{\left(\Delta G_{\sigma_m/s}^{*\text{res}} - \Delta G_{\sigma=0/\sigma=0}^{*\text{res}} \right)}{RT} = \frac{\Delta G_{\sigma_m/s}^{*\text{res}}}{RT} \quad (2.77)$$

onde a contribuição combinatorial é nula, uma vez que todos os segmentos tem o mesmo tamanho. Com isso, o significado físico para $RT \ln \Gamma_{\sigma_m}$ é a energia livre requerida para adicionar um segmento com densidade de carga σ_m em uma posição fixa na solução. Em outras palavras, é a energia livre para restaurar a carga em torno do segmento.

A energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto pode ser obtida pela soma da contribuição de todos os segmentos, ponderados pelas respectivas probabilidades:

$$\frac{\Delta G_{i/s}^{*\text{res}}}{RT} = \sum_{\sigma_m} \left[n_i(\sigma_m) \frac{\Delta G_{\sigma_m/s}^{*\text{res}}}{RT} \right] = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_s(\sigma_m) \quad (2.78)$$

onde n_i é o número total de segmentos na molécula.

Assim, a expressão final para a contribuição residual do coeficiente de atividade fica:

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) [\ln \Gamma_s(\sigma_m) - \ln \Gamma_i(\sigma_m)] \quad (2.79)$$

Capítulo 3

O Novo Modelo: F-SAC

3.1 Conceito

Na sequência das tentativas empíricas mencionadas anteriormente para melhorar o desempenho quantitativo dos modelos tipo COSMO-RS, um modelo de coeficiente de atividade alternativo é sugerido no presente trabalho. Um maior grau de empirismo é introduzido: o poder de predição do modelo é reduzido, mas com ganho de resolução. Esse novo modelo, chamado F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*), é baseado em contribuições de grupo, como o UNIFAC, porém a energia de interação entre os grupos vem da formulação do COSMO-SAC, que por sua vez é uma variação do COSMO-RS.

A principal diferença entre o F-SAC e os modelos COSMO-RS ou COSMO-SAC é que estes últimos dependem de propriedades moleculares determinadas por pacotes de química quântica. O novo modelo (e outros métodos de contribuição de grupo) depende de propriedades moleculares ajustadas com base em dados experimentais.

O F-SAC considera que cada substância pura é formada por diversos grupos funcionais e os parâmetros do modelo são as cargas aparentes de superfície de cada grupo. Com esta abordagem, temos um modelo dependendo apenas de parâmetros de grupos funcionais puros. As interações são calculadas completamente a partir dessas propriedades de puros, em contraste com os métodos de contribuição de grupos tradicionais, que utilizam pares de interação entre os grupos funcionais.

Na formulação proposta, são necessários três parâmetros para descrever a contribuição energética (ou entálpica) de cada grupo funcional. No momento, estão sendo consideradas apenas misturas nas quais não há formação de ligações de hidrogênio ou em que estas podem ser negligenciadas. A princípio, uma vez ajustados os parâmetros de cada grupo funcional, estes funcionariam para descrever a interação para qualquer par de grupos. Assim, o número de parâmetros do modelo cresce linearmente com o número de grupos funcionais. Em modelos clássicos, por outro lado, o número de parâmetros de interação exibe crescimento quadrático com respeito ao número de grupos (ou moléculas). Isso pode suprir a dificuldade de modelos como o UNIFAC ao se adicionar novos grupos funcionais. Com o novo modelo há uma reduzida necessidade de dados experimentais e a adição de novos grupos é muito menos custosa.

Mu et al. (2007a) e Mu et al. (2009) também propuseram um modelo que mescla estas duas famílias de modelos. Porém, com um objetivo totalmente diferente. Os autores utilizam a contribuição de grupo para reproduzir os resultados dos cálculos COSMO para as moléculas. Ou seja, reproduzir os perfis σ para coincidir com os obtidos pelos cálculos rigorosos. Com tal método, é possível obter perfis σ de moléculas grandes sem a necessidade dos cálculos da química quântica. Isso é uma vantagem quando estão sendo utilizados métodos para a determinação de estrutura eletrônica mais rigorosos, que podem ser bastante custosos computacionalmente, como mencionado na Subseção 2.4.2. Por outro lado, com o modelo proposto no presente trabalho, os perfis σ obtidos são apenas uma aproximação resultante da calibração de parâmetros do modelo com dados experimentais.

3.2 Equacionamento

O novo modelo F-SAC segue a mesma formulação que o modelo COSMO-SAC, apresentada na Subseção 2.4.3. A única diferença é na obtenção dos dados de entrada do modelo (ou seja, o perfil σ), trocando os cálculos de química quântica por ajuste de parâmetros usando dados experimentais.

Primeiramente, são utilizadas novas fórmulas para o volume (V_i) da cavidade, presente no termo combinatorial, e da área superficial (A_i) da cavidade, presente nos

termos combinatorial e residual. Estas propriedades são originalmente obtidas pelos cálculos COSMO assumindo raios fixos para os átomos. No novo modelo, utiliza-se a contribuição de grupos para obter o volume e área da cavidade através dos volumes (R_k) e das áreas superficiais (Q_k) dos grupos funcionais.

$$V_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad \text{e} \quad A_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (3.1)$$

onde $\nu_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula i . Os valores de R_k e Q_k são ajustados para coincidir com os obtidos pelos cálculos COSMO para o volume e área superficial. O parâmetro Q_k foi posteriormente otimizado para melhor ajuste aos dados experimentais.

A principal diferença entre os modelos COSMO-SAC e F-SAC reside no perfil σ . Nos modelos tipo COSMO-RS, utilizam-se os cálculos da técnica COSMO para obter a distribuição de carga aparentes induzidas na superfície da cavidade e, por fim, o perfil σ . No novo modelo, é proposto que cada grupo funcional tenha o seu próprio perfil σ empiricamente calibrado, $p_k(\sigma)$. Um exemplo do perfil calculado com a técnica COSMO e ajustado empiricamente para duas substâncias é apresentado na Figura 3.1.

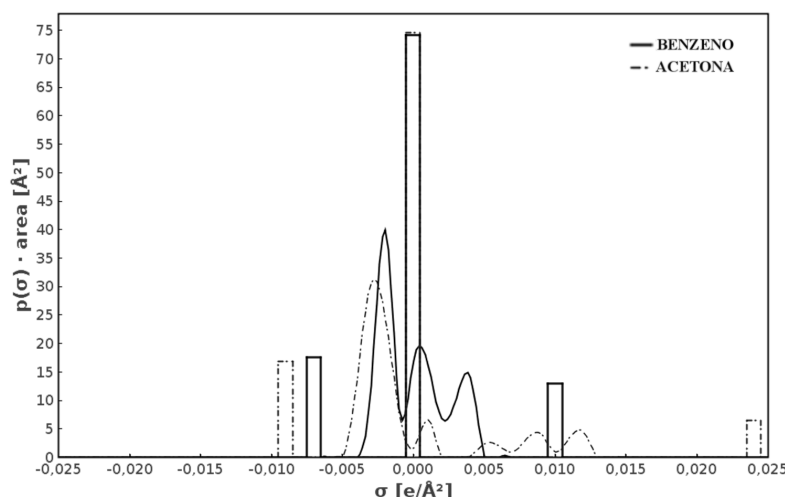


Figura 3.1: Perfil σ do COSMO-SAC (contínuo) e F-SAC (barras) para o benzeno e a acetona.

Na presente proposta, é sugerido que o perfil σ de cada grupo funcional pode ser representado por três parâmetros empíricos: Q_k^+ , Q_k^- e σ_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 σ_k^+ é a densidade de carga do segmento positivo. Com estas definições, a área neutra Q_k^0 é dada pela área restante $Q_k^0 = Q_k - Q_k^+ - Q_k^-$. Além disso, pelo balanço de cargas, para manter cada grupo neutro, a densidade de carga negativa do grupo pode ser calculada como $\sigma_k^- = -\sigma_k^+ Q_k^+ / Q_k^-$.

Usando estes parâmetros e a área superficial do grupo Q_k , tem-se o perfil σ do grupo k :

$$p_k(\sigma) = \{(\sigma_k^-, Q_k^-); (0, Q_k^0); (\sigma_k^+, Q_k^+)\} \quad (3.2)$$

Finalmente, o perfil σ da molécula i é dada pela soma dos perfis σ dos grupos funcionais que a compõem:

$$p_i(\sigma) = \sum_k \nu_k^{(i)} p_k(\sigma) \quad (3.3)$$

Esta representação é exemplificada para a molécula de benzeno na Figura 3.2. Para esta representação esquemática, o benzeno foi escolhido pois esta molécula contém apenas um tipo de grupo funcional, o CH aromático.

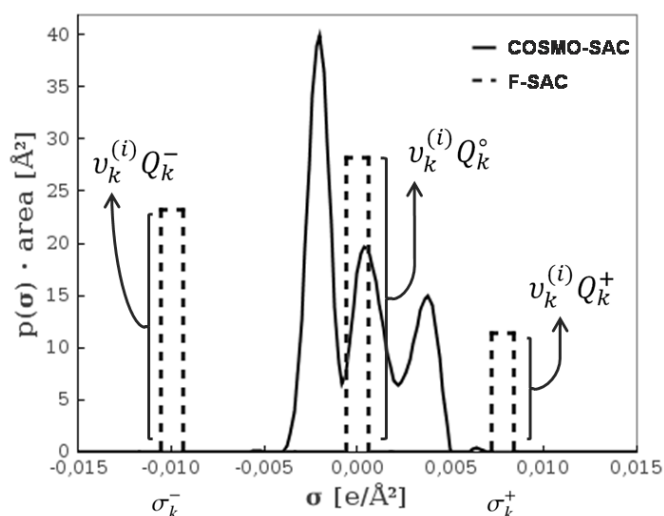


Figura 3.2: Perfil σ para o benzeno do COSMO-SAC e representação esquemática do F-SAC.

3.3 Seleção de Grupos

Diferentes métodos de contribuição de grupos utilizam diferentes grupos para representar a mesma molécula. Além disso, podem surgir ambiguidades que fazem a identificação dos grupos ser não única. Buscando a unicidade das definições dos grupos, Wu e Sandler (1991) desenvolveram bases teóricas simples para definir grupos funcionais:

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

Para a determinação dos grupos funcionais do novo modelo, estas recomendações foram seguidas, mas aplicando-se a segunda condição de forma mais rigorosa: a neutralidade dos grupos deve ser inequivocadamente aplicada. Esta imposição mais rigorosa vem da suposição do F-SAC de que o perfil σ dos grupos deve ser neutro. Esse é um aspecto importante porque, dependendo de como os grupos funcionais são definidos, pode-se acabar com os grupos parcialmente carregados. Este é o caso de vários grupos dos modelos UNIFAC e UNIFAC modificado (*ex.* CH_3CO , CH_3COO , CH_3O), assim como na proposta de Wu e Sandler (1991).

Assim, a fim de definir os grupos funcionais de uma forma consistente para o novo modelo, as superfícies 3D de cargas aparentes geradas por cálculos COSMO, tal como descrito em Gerber e Soares (2012), foram inspecionadas. Primeiro, o centro do grupo funcional deve ser localizado, geralmente relacionado a um átomo diferente do carbono ou hidrogênio (heteroátomo). Em seguida, o grupo é expandido a partir do seu centro para abranger uma área neutra da molécula.

Como um primeiro exemplo, considera-se o grupo cetona, onde o centro do grupo funcional é o $\text{C}=\text{O}$. Como pode ser visto na Figura 3.3, o efeito do heteroátomo

se estende até o carbono vizinho ao grupo. Então, visando manter a neutralidade do grupo cetona, é necessário incluir os primeiros carbonos vizinhos. Por exemplo, CH_3COCH_3 para acetona, CH_2COCH_2 para dibutil cetona e CH_3COCH para metil isopropil cetona. Esta definição de grupo difere da proposta por Wu e Sandler (1991) (CH_3CO e CH_2CO para as cetonas).

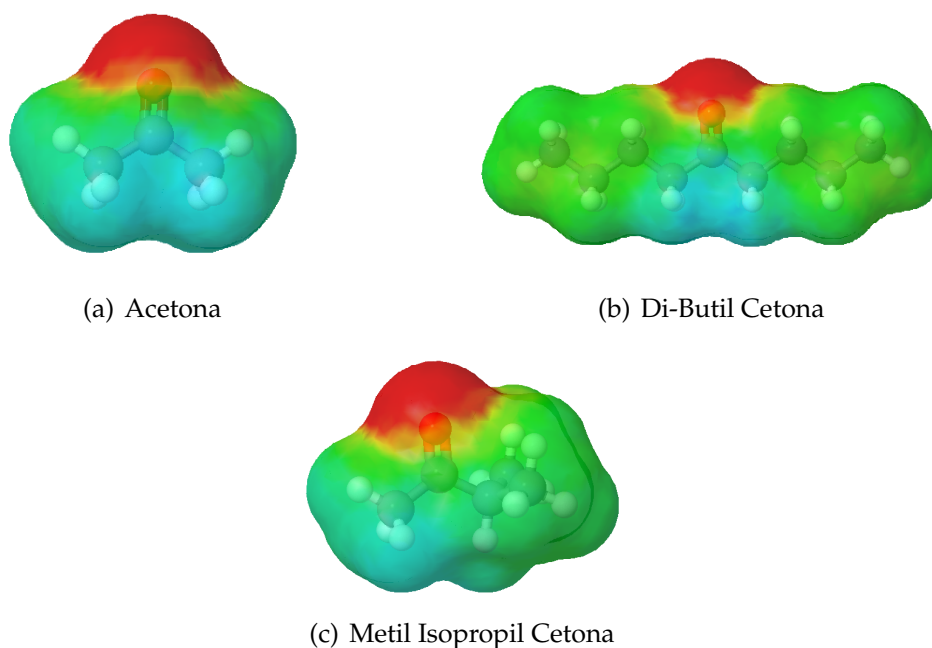


Figura 3.3: Efeito do átomo de oxigênio da cetona na cadeia de carbono.

A necessidade de se criarem grupos mais estritamente neutros pode gerar um grande número de grupos. Visando grupos neutros, todos os carbonos vizinhos devem ser incluídos. Assim, todas as combinações de CH_nCOCH_m devem ser consideradas: CH_3COCH_3 , CH_3COCH_2 , CH_3COCH , etc. Para este caso, isto resulta em um total de dez diferentes grupos. Para que não seja necessário considerar este grande número de grupos diferentes, na presente proposta, sugere-se que os parâmetros eletrostáticos destes diferentes *subgrupos* sejam idênticos. Assim, os subgrupos diferem apenas na área e volume, sendo esta diferença englobada pela região neutra do grupo. Esta estratégia é similar à utilizada nos modelos tipo UNIFAC, que também considera grupos e subgrupos.

Uma restrição importante é que o método descrito anteriormente não pode ser utilizado quando dois ou mais heteroátomos estão muito próximos. Nesses casos, a interação entre os átomos não é descrita adequadamente pela simples soma dos grupos. Para contornar esse problema, é preciso definir novos grupos, menos abrangentes, para cada situação específica. Esse é o caso da triacetina e do dietil ftalato, apresentados na Figura 3.4, onde o grupo éster COO está muito próximo de outro COO. Para esses e outros casos similares, novos grupos são necessários.

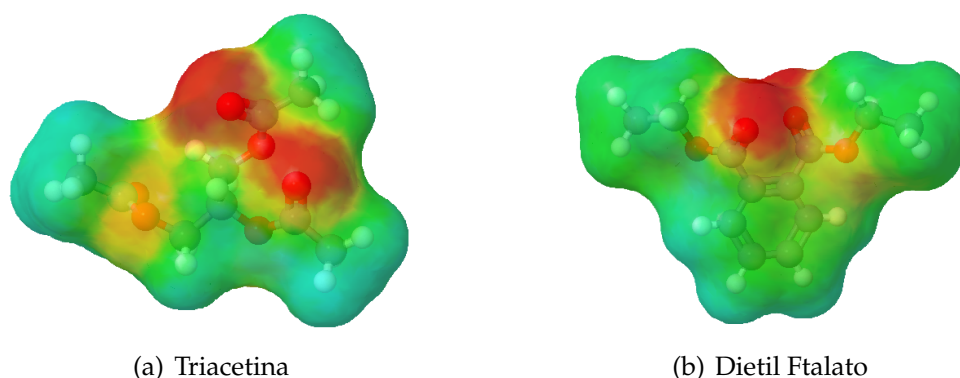


Figura 3.4: Influência de grupos funcionais COO perto um do outro na superfícies de carga aparente.

Além disso, de acordo com Wu e Sandler (1991), a geometria do grupo funcional deve ser a mesma, independentemente da molécula em que este grupo ocorra. Na Figura 3.5, fica claro que um éster cíclico tem diferentes ângulos de ligação quando comparado com um linear. Assim, diferentes grupos são necessários para distinguir entre moléculas lineares e cíclicas. Por exemplo, para γ -butirolactona, um novo grupo específico foi adicionado.

Um procedimento similar foi realizado para identificar diversos outros grupos, introduzidos na Seção 4.1. Seguindo esse procedimento, o número de grupos necessários é maior que o dos modelos tipo UNIFAC. Porém, como os parâmetros são para grupos puros e não de interação entre pares, o número total de parâmetros é bem menor.

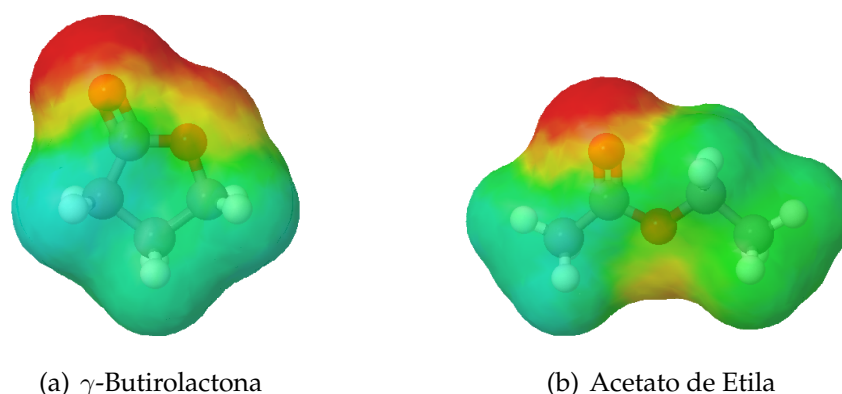


Figura 3.5: Diferença no ângulo de ligação do grupo funcional éster cíclico e linear, demonstrando a necessidade de novos grupos no F-SAC.

3.4 Extensão para Líquidos Iônicos

Em contraste com um solvente clássico, um líquido iônico (*Ionic Liquids* - IL) pode ser descrito como um único composto ou como uma mistura de íons. Enquanto que para muitas questões experimentais estas duas descrições afetam apenas a definição da fração molar, eles refletem uma química diferente na escala atômica (DIEDENHOFEN; KLAMT, 2010). Os íons em um líquido iônico podem ser considerados como uma única entidade aos pares ou existir como íons distintos e independentes. Entre estes dois limites, a formação de aglomerados ou de outros tipos de agregação, que dependem da composição e da temperatura da mistura, são concebíveis.

Para os modelos baseados em COSMO, pode-se considerar os IL com basicamente três abordagens distintas: (i) *meta-file*, o IL é tratado como um único componente com um perfil σ dado pela soma dos perfis σ dos íons; (ii) *ion-pair*, os cálculos COSMO são realizados com o par de íons; (iii) *electroneutral mixture*, os íons são tratados como dois componentes independentes em uma razão equimolar na mistura (DIEDENHOFEN; KLAMT, 2010). A abordagem de *meta-file* é compatível com o conceito da contribuição de grupos, onde cada íon seria um grupo e a molécula a soma destes. Assim, é a mais indicada para ser utilizada no modelo F-SAC.

Os grupos do F-SAC são normalmente considerados neutros, mas para o uso com IL é preciso considerar as cargas presentes. Na formulação proposta no presente trabalho, os parâmetros para os grupos iônicos no F-SAC continuam sendo os mesmos

necessários para gerar os três picos do perfil σ dos grupos neutros. O que difere é como esses picos são gerados, uma vez que os grupos não são mais neutros.

Primeiramente, não há mais a obrigatoriedade de ter um pico positivo e um negativo, pois o perfil σ dos íons é em geral deslocado para o lado positivo ou negativo de modo a refletir a carga líquida da molécula. Assim, a nova definição dos parâmetros para os grupos iônicos fica: Q_k^a é a área do primeiro pico não neutro; Q_k^b é a área do segundo pico não neutro; e σ_k^a é a densidade de carga do primeiro pico. A área do pico neutro Q_k^o pode ser obtida da mesma forma que aquela obtida anteriormente, sendo a área restante do grupo funcional $Q_k^o = Q_k - Q_k^a - Q_k^b$. Para determinar a densidade de carga do grupo carregado, deve-se dividir a carga induzida na sua superfície pela sua área. Assim, conhecendo-se a carga z do íon representado pelo grupo, a densidade de carga do segundo pico não neutro pode ser calculada como $\sigma_k^b = (z/Q_k - \sigma_k^a Q_k^a)/Q_k^b$.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

O banco de dados utilizado, tanto para a calibração dos parâmetros quanto para a comparação dos resultados, está disponível na literatura (GERBER; SOARES, 2012). Foram considerados 2232 dados experimentais de coeficiente de atividade em diluição infinita (*Infinite-Dilution Activity Coefficient* - IDAC) de misturas binárias em diferentes temperaturas. O modelo calibrado neste trabalho foi então comparado com o UNIFAC (Do) e o COSMO-SAC através do erro médio absoluto do logaritmo do IDAC:

$$\ln IDAC_{\text{error}} = \frac{1}{NP} \sum_i |\ln \gamma_{i,\text{exp}}^{\infty} - \ln \gamma_{i,\text{model}}^{\infty}| \quad (4.1)$$

onde NP é o número de pontos experimentais.

4.1 Calibração dos parâmetros

Deve-se notar que a contribuição residual assumida para o modelo proposto aqui é idêntica à usada pelo modelo COSMO-SAC e é dado pela diferença de energia livre em solução e em líquido puro (Equação 2.63). A diferença entre solução e líquido puro é mais importante que os valores absolutos, e isso pode levar a infinitas soluções do problema de estimação de parâmetros. Visando contornar este problema, foram fixados os parâmetros para o grupo CH₂ (hidrocarbonetos) para se assemelhar ao perfil σ obtido por cálculos rigorosos da técnica COSMO.

O procedimento de seleção de grupos introduzido na Seção 3.3 foi utilizado para

identificar 29 grupos funcionais, divididos em 54 subgrupos. Assim, foram criados grupos para diferenciar moléculas lineares e cíclicas, $c\text{-CH}_2\text{COCH}_2$ para ciclo cetonas e $c\text{-CH}_2\text{OCH}_2$ para ciclo éteres. E, além dos grupos específicos já presentes nos modelos clássicos de contribuição de grupos (*ex.* CHCl_3 para o clorofórmio e DMF para a dimetilformamida), novos grupos específicos foram adicionados, como o Triacetin para a triacetina e o Phthalate para o dietil ftalato. Os valores calibrados neste trabalho para os 87 parâmetros eletrostáticos dos grupos estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros eletrostáticos dos grupos do F-SAC. Os parâmetros de CH_2 foram escolhidos como referência.

Grupo	$Q_k^0(\text{Å}^2)$	$Q_k^+(\text{Å}^2)$	σ_k^+	Grupo	$Q_k^0(\text{Å}^2)$	$Q_k^+(\text{Å}^2)$	σ_k^+
CH_2	0,00	0,00	0,0000	CH_3I	16,31	21,89	0,0078
$\text{C}=\text{C}$	4,76	4,41	0,0071	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	17,38	20,04	0,0074
ACH	1,88	2,20	0,0098	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	8,84	14,42	0,0125
CH_3COCH_3	7,99	20,59	0,0214	CCl	11,47	15,93	0,0105
CH_3COAC_3	13,44	24,06	0,0151	di- CH_2Cl	12,15	10,85	0,0082
$c\text{-CH}_2\text{COCH}_2$	8,47	26,51	0,0227	CH_2Cl_2	59,46	21,44	0,0033
CH_2CHO	6,10	20,25	0,0247	CHCl_3	79,86	15,59	0,0022
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	12,73	31,24	0,0158	CH_3CCl_3	42,47	23,77	0,0039
Triacetin	61,54	135,17	0,0122	C_2HCl_3	19,94	4,87	0,0037
GBLactone	30,28	77,48	0,0158	CCl_4	78,07	21,14	0,0016
Phthalate	18,88	40,67	0,0194	ClAC_3	45,22	13,03	0,0024
$\text{CH}_2\text{COOAC}_3$	19,57	57,49	0,0122	DMSO	25,41	48,81	0,0132
CH_3OCH_2	3,58	14,98	0,0221	DMF	12,18	36,93	0,0225
$c\text{-CH}_2\text{OCH}_2$	9,54	41,39	0,0163	CH_3CN	6,12	12,62	0,0250
$\text{N}(\text{CH}_2)_3$	1,92	23,59	0,0221				

Os parâmetros de área e de volume para os 54 subgrupos são apresentados na Tabela 4.2, onde apenas as áreas foram ajustadas. Cabe resaltar que nem todas as combinações de subgrupos foram utilizadas, devido à falta de dados experimentais de moléculas que contivessem esses subgrupos. Por exemplo, para o caso das cetonas, apenas os subgrupos CH_3COCH_3 , CH_3COCH_2 e CH_3COCH foram necessários para representar os dados experimentais. Outro ponto que merece resalva são os valores negativos de área encontrados para alguns subgrupos. Em um primeiro momento, esses valores parecem irrealistas. Contudo, deve-se lembrar que estes subgrupos não aparecem sozinhos. Estes valores menores são consequência do número de substituintes diferente de hidrogênio nos carbonos. Além de diminuir a área superfi-

cial disponível do próprio carbono, estes substituintes também devem ter suas áreas disponíveis reduzidas. A área superficial disponível em um grupo CH_3 situado na extremidade de uma cadeia linear é significativamente maior que a sua área disponível quando mais um CH_3 encontra-se ligado no mesmo carbono. Como a área do subgrupo CH_3 não pode ser alterada, esta diminuição de área deve ser levada em conta pelo subgrupo em que ele está ligado. Em virtude disso, é observada uma diminuição considerável nas áreas dos subgrupos com substituintes, chegando a valores negativos para alguns casos extremos, como o CH e o C . Nesses casos, a diminuição de área superficial disponível dos ligantes é maior que a área que este grupo contribuiria para a área da molécula.

Tabela 4.2: Parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k) dos grupos do F-SAC.

Grupo	Subgrupo	R_k (Å ³)	Q_k (Å ²)	Grupo	Subgrupo	R_k (Å ³)	Q_k (Å ²)	
CH ₂	CH ₃	31,91	40,74	GBLactone	GBLactone	112,74	109,72	
	CH ₂	24,54	20,93	Phthalate	Phthalate	228,61	181,89	
	CH	14,03	-1,14	CH ₂ COOAC ₃	CH ₂ COOAC ₃	120,93	88,08	
	C	6,53	-19,57	CH ₃ OCH ₂	CH ₃ OCH ₂	63,03	41,85	
	c-CH ₂	24,12	22,61	CH ₃ OC	CH ₃ OC	52,26	31,03	
	c-CH	16,21	2,77	CH ₂ OCH ₂	CH ₂ OCH ₂	55,66	48,30	
	(AC)CH ₃	22,99	21,14	CH ₂ OCH	CH ₂ OCH	53,65	37,87	
	(AC)CH ₂	15,62	2,47	CHOCH	CHOCH	44,83	10,15	
	(AC)CH	5,11	-17,30	c-CH ₂ OCH ₂	c-CH ₂ OCH ₂	55,66	50,79	
	C=C	CH ₂ =CH	48,16	50,42	N(CH ₂) ₃	N(CH ₂) ₃	55,65	22,40
		CH=CH	36,86	30,81	DMSO	DMSO	102,83	102,26
		CH ₂ =C	38,52	26,31	CH ₃ I	CH ₃ I	77,42	56,83
		CH=C	28,54	6,12	CH ₃ CH ₂ I	CH ₃ CH ₂ I	102,79	79,12
c-CH=CH		36,86	39,19	CH ₃ CH ₂ Br	CH ₃ CH ₂ Br	94,10	94,52	
ACH	c-CH=C	28,54	10,84	CCl	CH ₂ Cl	55,24	55,14	
	ACH	19,26	17,18	CCl(CH ₂) ₃	CCl(CH ₂) ₃	134,99	142,39	
	CH ₃ COCH ₃	92,62	105,04	di-CH ₂ Cl	di-CH ₂ Cl	55,24	53,41	
	CH ₃ COCH ₂	85,04	82,00	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	85,48	79,17	
	CH ₃ COCH	78,44	52,71	CHCl ₂	CHCl ₂	85,48	79,17	
	CH ₃ COAC ₃	105,83	102,77	CHCl ₃	CHCl ₃	108,69	100,00	
	c-CH ₂ COCH ₂	77,35	69,13	CH ₃ CCl ₃	CH ₃ CCl ₃	131,40	127,43	
	CH ₂ CHO	61,86	61,82	C ₂ HCl ₃	C ₂ HCl ₃	122,26	108,95	
	CH ₃ COOCH ₃	103,98	105,29	CCl ₄	CCl ₄	129,47	114,43	
	Triacetin	CH ₃ COOCH ₂	96,61	92,40	ClAC ₃	ClAC ₃	79,94	65,92
CH ₃ COOCH		88,27	57,31	DMF	DMF	110,51	106,62	
CH ₂ COOCH ₂		89,24	81,02	CH ₃ CN	CH ₃ CN	66,19	73,32	
Triacetin		278,61	279,06	CH ₂ CN	CH ₂ CN	85,82	64,49	

Os parâmetros eletrostáticos do modelo (Q^+ , Q^- e σ^+) foram obtidos pela adição sequencial de novos grupos, começando pelos valores de referência de CH_2 . Os parâmetros de volume (R_k) e área superficial (Q_k) foram ajustados para coincidir com os obtidos por cálculos COSMO. O Q_k obtido por cálculos COSMO para os hidrocarbonetos foram então calibrados para ajustar o termo combinatorial usando apenas misturas

de hidrocarbonetos. O procedimento é similar ao usado por Soares (2011). Como resultado, os valores de área encontrados foram menores que os valores dos cálculos COSMO. Assim, o Q_k de todos os grupos foram também considerados no procedimento de estimação para manter uma relação de áreas consistente.

Como o modelo considerado é altamente não linear, espera-se que o problema de estimação de parâmetros apresente múltiplos mínimos. Então, para cada novo grupo adicionado, é primeiramente executado um algoritmo de otimização global por *divisão de retângulos* (JONES et al., 1993). A melhor solução encontrada pela busca global foi refinada através de um método de busca direta (WRIGHT, 1996). Quando necessário, após a adição de um novo grupo, os parâmetros dos grupos previamente adicionados foram recalibrados pelo método de busca direta.

Este procedimento, estimando os parâmetros de poucos grupos por vez, foi necessário devido a não convergência quando utilizados todos de uma única vez. 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 os 29 grupos considerados, 138 parâmetros foram calibrados. Os parâmetros de densidade de carga para o grupo de hidrocarboneto foram fixados como referência. Para representar estas moléculas com o modelo UNIFAC (Do), seriam necessários 24 grupos funcionais e 42 subgrupos, o que daria mais de 836 parâmetros (sem considerar o R_k e o Q_k). Claramente, quando se utiliza o modelo proposto, novos grupos específicos e menos abrangentes podem ser adicionados de forma muito menos custosa e com uma reduzida necessidade de dados experimentais.

4.2 Comparação do IDAC

As correlações do modelo calibrado foram comparadas com uma implementação do modelo UNIFAC (Do) usando matriz de parâmetros da literatura (JAKOB et al., 2006) e com o modelo COSMO-SAC previamente calibrado (GERBER; SOARES, 2012) usando essencialmente o mesmo banco de dados que o F-SAC.

A qualidade do ajuste do F-SAC pode ser visto na Figura 4.1 (c). Para os dados experimentais testados, o F-SAC com a nova definição dos grupos apresentou um melhor ajuste, com erro médio absoluto de 0,07 unidades de \ln . Os modelos UNIFAC (Do) e COSMO-SAC apresentaram, respectivamente, erros de 0,12 e 0,21. Deve-se notar aqui que o F-SAC foi capaz de correlacionar todas as misturas com uma pequena margem de erro.

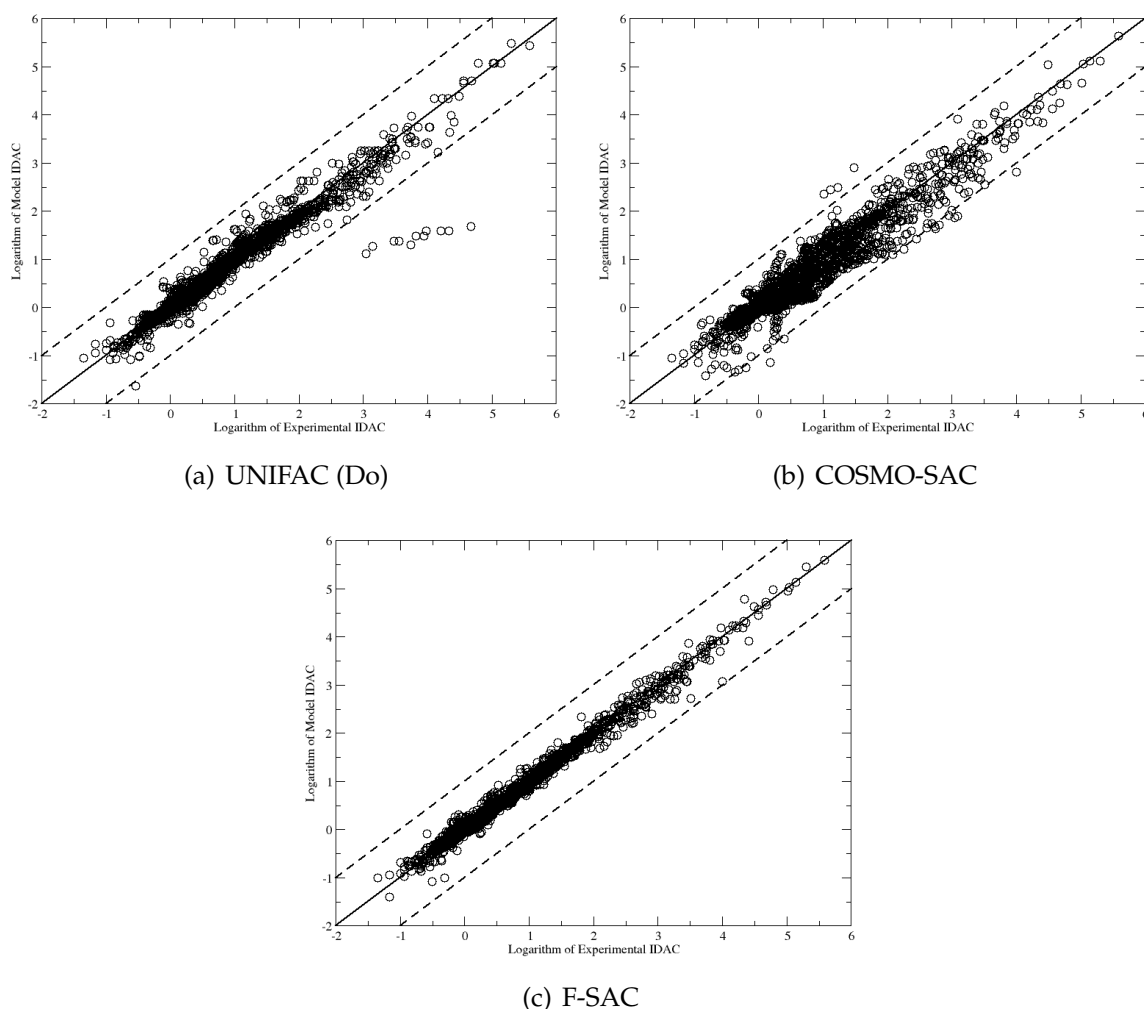


Figura 4.1: Logaritmo do IDAC experimental *versus* logaritmo do IDAC predito de 2232 pontos para os modelos UNIFAC (Do) (a), COSMO-SAC (b) e F-SAC (c).

Na predição do UNIFAC (Do) observada na Figura 4.1 (a), destacam-se negativamente pontos referentes a misturas envolvendo a γ -butirolactona, um ciclo éster. Esta dificuldade do modelo já havia sido observada na literatura (GERBER; SOARES, 2012). No F-SAC, predição para as misturas envolvendo esta substância foram cor-

rigidas graças à adição de um novo grupo funcional específico. Este procedimento é possível graças à facilidade de adicionar novos grupos no modelo F-SAC.

4.3 Predição do VLE

Vale ressaltar que todos os dados experimentais presentes na Figura 4.1 foram considerados no ajuste. Um banco de dados experimental muito maior é necessário para avaliar a força preditiva de todos os grupos, por meio de conjuntos de ajuste e teste separados. Assim, visando verificar o poder de predição do F-SAC, foram selecionados alguns dados de equilíbrio líquido-vapor (*Vapor-Liquid Equilibrium* - VLE) não considerados no ajuste, comparando-se os resultados com os obtidos pelo modelo UNIFAC (Do). Para avaliar o desempenho do modelo de coeficiente de atividade sozinho, apenas experimentos a pressão baixa ou moderada foram considerados, permitindo-se, assim, o uso da Lei de Raoult modificada. Os erros de predição para pressão (ΔP) e composição da fase vapor (Δy) são dados por:

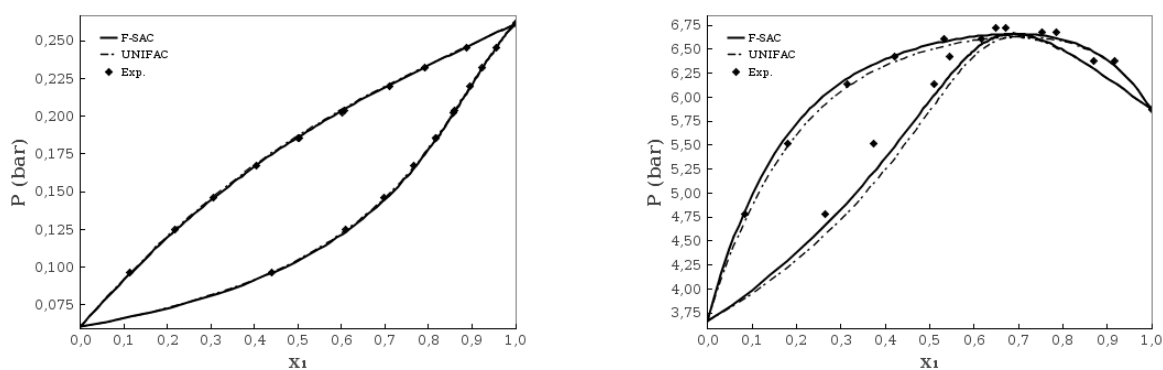
$$\Delta P(\%) = \frac{100}{NP} \sum_i^{NP} \frac{|P_{i,\text{exp}} - P_{i,\text{model}}|}{P_{i,\text{exp}}} \quad (4.2)$$

$$\Delta y(\%) = \frac{100}{NP} \sum_i^{NP} |y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{model}}| \quad (4.3)$$

onde NP é o número de pontos experimentais. Os pontos de dados experimentais para componentes puros ($x_1 = 0$ e $x_1 = 1$) não foram considerados quando computados os erros.

Primeiramente, foram selecionadas misturas para as quais o banco de dados continha valores experimentais. Resultados são apresentados na Figura 4.2. Na realidade, o banco de dados experimental contém pontos para a mistura clorofórmio/n-heptano a 293 K e 323 K, enquanto os dados de VLE foram medidos a 298 K. Da mesma forma, tem-se valores experimentais de IDAC para a mistura n-pentano/acetona de 238 K a 323 K, e o VLE a 372 K. Como pode ser visto na Figura 4.2, diluições finitas foram bem previstas pelo modelo F-SAC calibrado somente baseado em dados de diluição infinita, com apenas um pequeno desvio no azeótropo. Resultados similares

foram observados com o UNIFAC (Do). Aparentemente, o efeito da temperatura também foi bem capturado pelo modelo.



(a) Clorofórmio/n-Heptano a 298 K, experimento de Bissell e Williamson (1975).

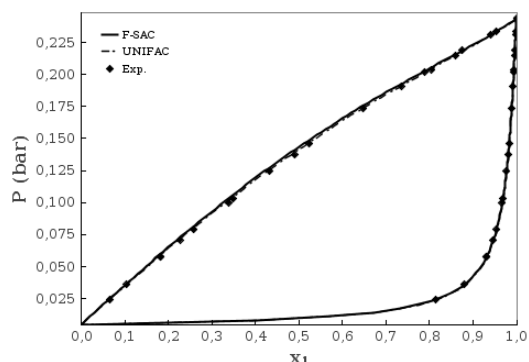
(b) n-Pentano/Acetona a 372 K, experimento de Campbell et al. (1986).

Figura 4.2: Predições dos modelos F-SAC e UNIFAC (Do) para o VLE de misturas com dados de IDAC considerados no ajuste de parâmetros.

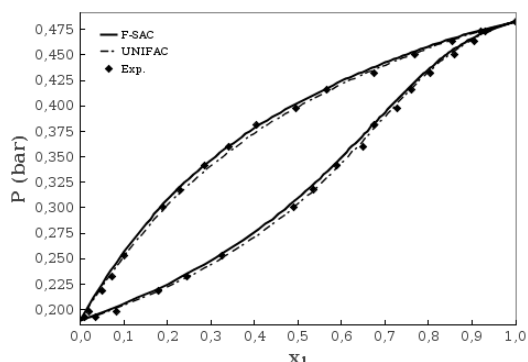
Como um segundo grupo de teste, foram selecionados alguns dados de VLE para misturas ausentes no banco de dados de IDAC. Para a mistura benzeno e n-decano, na Figura 4.3 (a), um ajuste muito bom com os dados experimentais foi obtido. O banco de dados de IDAC não contém dados para a mistura benzeno/n-decano em particular. O banco de dados experimental contém vários dados experimentais de IDAC para hidrocarbonetos em butil acetato, mas nenhum dado está disponível para a mistura n-heptano/butil acetato. Predições para essa mistura foram bem efetuadas, ajustando-se com os dados experimentais, como mostrado na Figura 4.3 (b).

Em seguida, predições para misturas de alceno/éter e alceno/éster foram avaliadas. O interesse particular destes resultados é que o banco de dados de IDAC, considerado no ajuste do modelo, não contém dados para estas famílias em mistura. Apesar disso, o modelo F-SAC predisse com boa precisão tanto sistemas quase ideais, Figura 4.4 (a), como misturas com azeótropo, Figura 4.4 (b). Para a mistura azeotrópica, ambos os modelos apresentaram pequeno desvio dos dados experimentais.

Por fim, foram selecionados alguns dados de VLE para misturas com substâncias não consideradas de modo algum no ajuste do modelo. O banco de dados de IDAC não contém dados para o isobutilaldeído, e predições para o VLE de etil aceta-

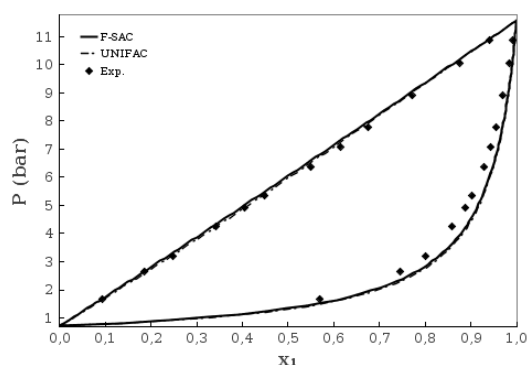


(a) Benzeno/n-decano a 313 K, experimento de Góral (1994).

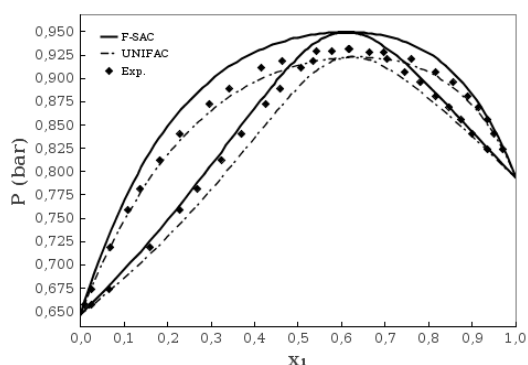


(b) n-Heptano/Butil Acetato a 347 K, experimento de Scheller et al. (1969).

Figura 4.3: Predições dos modelos F-SAC e UNIFAC (Do) para o VLE de misturas com dados de IDAC não considerados no ajuste de parâmetros.



(a) Propileno/Dietil Éter a 298 K, experimento de Ohgaki et al. (1988).



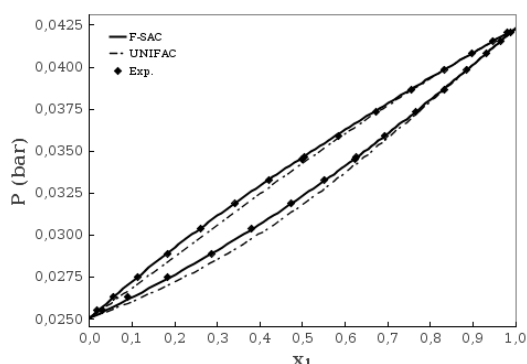
(b) Metil Acetato/1-Hexeno a 323 K, experimento de Gmehling (1983).

Figura 4.4: Predições dos modelos F-SAC e UNIFAC (Do) para o VLE de misturas de grupos funcionais com dados de IDAC não considerados no ajuste de parâmetros.

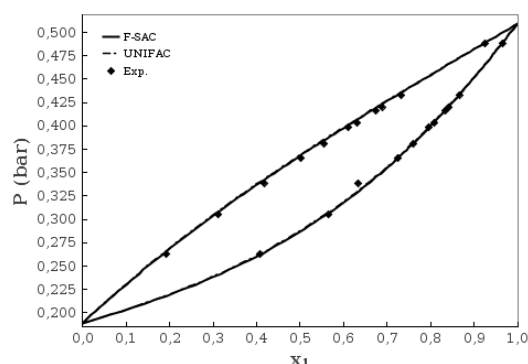
to/isobutilaldeído são mostradas na Figura 4.5 (a). O mesmo é válido para o metil n-butil éter, com resultados preditos na Figura 4.5 (b). Novamente, bons resultados foram obtidos.

Esses foram apenas alguns exemplos ilustrativos da capacidade preditiva do modelo F-SAC. Resultados mais detalhados podem ser encontrados no Apêndice A. Esses resultados estão também sumariados na Tabela 4.3 e na Tabela 4.4.

A Tabela 4.3 mostra resultados da predição do VLE categorizado pelos dados de IDAC disponíveis, sendo divididos em quatro tipos:



(a) Etil Acetato/Isobutilaldeído a 313 K, experimento de Shealy et al. (1986).



(b) Metil n-Butil Éter/n-Heptano a 323 K, experimento de Treszczanowicz e Lu (1986).

Figura 4.5: Predições dos modelos F-SAC e UNIFAC (Do) para o VLE de misturas que envolvem substâncias com dados de IDAC não considerados de foram alguma no ajuste de parâmetros.

1. Misturas com dados de IDAC considerados no ajuste de parâmetros;
2. Não foram considerados dados de IDAC para a mistura em específico, porém as substâncias envolvidas estão presentes na base de dados do ajuste;
3. Misturas envolvendo grupos funcionais para os quais não há nenhum dado de IDAC com o par de grupos funcionais envolvidos;
4. Misturas com substâncias para as quais não há nenhum dado de IDAC consideradas no ajuste, porém as substâncias podem ser construídas com os grupos funcionais já ajustados.

Tabela 4.3: Desvios para diferentes dados de VLE categorizados pelos dados de IDAC usados no ajuste de parâmetros do modelo F-SAC.

Tipo de dados	N_{VLE}	NP	$\Delta P(\%)$	$\Delta y(\%)$
1	33	479	1.37	0.85
2	21	322	2.11	0.97
3	6	107	1.48	1.01
4	7	89	0.77	0.54
TOTAL	67	997	1.57	0.88

Como pode ser visto, a predição foi similar, independentemente da disponibilidade dos dados de IDAC, indicando uma boa capacidade preditiva.

A Tabela 4.4 mostra a comparação do F-SAC com o modelo UNIFAC (Do) implementado usando matriz de parâmetros da literatura (JAKOB et al., 2006) e com o modelo COSMO-SAC previamente calibrado (GERBER; SOARES, 2012). Para os dados de VLE estudados, o desempenho do F-SAC foi tão bom ou melhor que o do UNIFAC (Do). O desvio médio na pressão para o F-SAC foi de 1,57%, contra 1,61% para o UNIFAC (Do), e na composição da fase vapor foi de 0,88%, contra 0,89%, respectivamente. É importante ressaltar que o modelo F-SAC foi calibrado baseado somente em dados de diluição infinita. Um melhor desempenho pode ser obtido se outros tipos de dados experimentais fossem usados no ajuste de parâmetros (*ex.* VLE, h^E , composição do azeótropo, LLE). Como esperado, o COSMO-SAC apresentou resultados piores quando comparado com os outros modelos.

Tabela 4.4: Desvio de 67 VLE diferentes com 997 pontos experimentais para os modelos F-SAC, UNIFAC (Do) e COSMO-SAC.

	$\Delta P(\%)$		$\Delta y(\%)$	
	média	máx	média	máx
F-SAC	1.57	7.84	0.88	3.65
UNIFAC (Do) (JAKOB et al., 2006)	1.61	13.87	0.89	3.07
COSMO-SAC (GERBER; SOARES, 2012)	5.15	33.25	1.74	8.03

4.4 Líquidos Iônicos

Como foi apresentado na Seção 3.4, o modelo F-SAC considera cada íon (cátion e ânion) como sendo um grupo funcional diferente. Assim, a molécula do líquido iônico (*Ionic Liquids* - IL) é formada pela soma desses grupos iônicos.

Como primeiro estudo, foram selecionados quatro cátions: 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM]⁺, 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM]⁺, 1-hexil-3-metilimidazólio [HMIM]⁺ e 1-octil-3-metilimidazólio [OMIM]⁺. Uma representação destes cátions é apresentada na Figura 4.6.

Apesar da potencial desconfiança nos cálculos COSMO semi-empíricos para geração das distribuições de carga aparente de cátions e ânions, pode-se utilizá-los

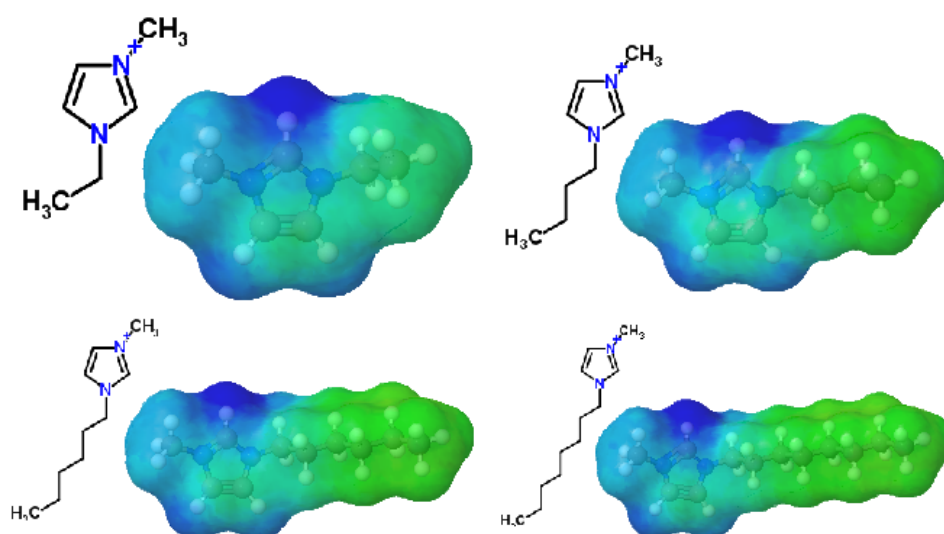


Figura 4.6: Representação dos cátions utilizados neste trabalho: $[\text{EMIM}]^+$, $[\text{BMIM}]^+$, $[\text{HMIM}]^+$ e $[\text{OMIM}]^+$

para uma análise qualitativa. Com base nas figuras, vê-se que podemos aproveitar o mesmo grupo para representar mais de um cátion, uma vez que a parte apolar da molécula pode ser assumida como tendo a mesma distribuição de cargas que os alcanos. Então, o $[\text{EMIM}]^+$ foi escolhido para ser o grupo base e para os demais cátions é utilizado o grupo $[\text{C}_n\text{MIM}]^+$, que difere somente na área e no volume, uma vez que foi trocado o CH_3 por CH_2 . Assim, o $[\text{BMIM}]^+$ seria composto por um grupo $[\text{C}_n\text{MIM}]^+$, um CH_2 e um CH_3 ; o $[\text{HMIM}]^+$ por um $[\text{C}_n\text{MIM}]^+$, três CH_2 e um CH_3 ; e o $[\text{OMIM}]^+$ por um $[\text{C}_n\text{MIM}]^+$, cinco CH_2 e um CH_3 . Os parâmetros para os demais grupos funcionais seguem o apresentado na Seção 4.1. Com isso, diminuimos o número de grupos e, conseqüentemente, o número de parâmetros a serem estimados, alcançando ainda um bom resultado, como mostrado a seguir.

Na Figura 4.7 é apresentada uma representação dos cinco ânions utilizados neste trabalho: tetrafluorborato $[\text{BF}_4]^-$, tetracianoborato $[\text{TCB}]^-$, cloreto $[\text{Cl}]^-$, metanosulfonato $[\text{MeSO}_3]^-$ e trifluormetanosulfonato $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$.

Para calibração dos parâmetros dos grupos iônicos, foi utilizado um banco de dados com 1031 misturas binárias. Os dados incluem misturas de alcanos, cicloalcanos, alcenos, aromáticos, cetonas, ciclocetonas, éteres, cicloéteres, ésteres, nitrilas e cloroalcanos diluídos em IL. Foram considerados nove IL's diferentes: $[\text{EMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ (FOCO et al., 2006; GE et al., 2008), $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ (FOCO et al., 2006; ZHOU; WANG, 2006;

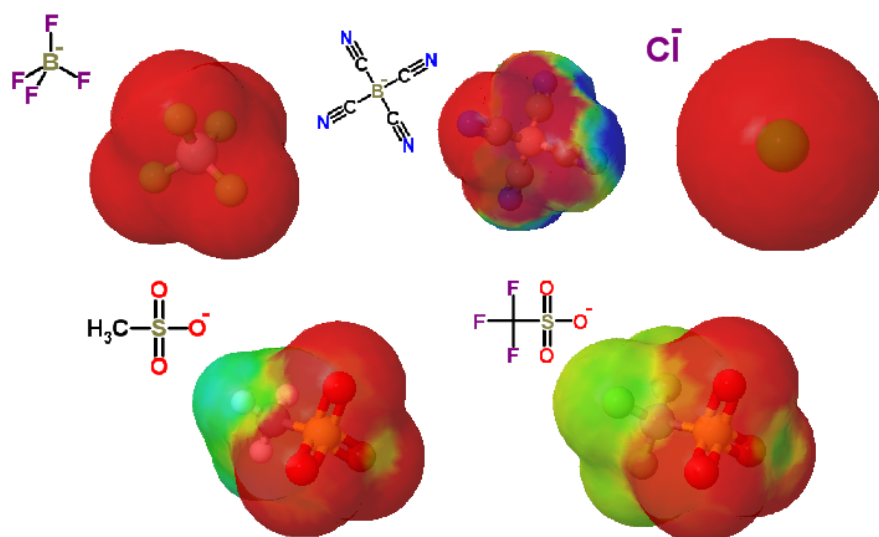


Figura 4.7: Representação dos ânions utilizados neste trabalho: $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{TCB}]^-$, $[\text{Cl}]^-$, $[\text{MeSO}_3]^-$ e $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$

ZHOU et al., 2007; REVELLI et al., 2009), $[\text{HMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ (FOCO et al., 2006; LETCHER et al., 2003), $[\text{OMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ (FOCO et al., 2006), $[\text{EMIM}]^+[\text{TCB}]^-$ (DOMAŃSKA et al., 2011), $[\text{HMIM}]^+[\text{TCB}]^-$ (DOMAŃSKA et al., 2012), $[\text{OMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ (DAVID et al., 2003), $[\text{EMIM}]^+[\text{MESO}_3]^-$ (BLAHUT et al., 2010) e $[\text{EMIM}]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ (OLIVIER et al., 2010). Foi calibrado um total de 32 novos parâmetros para sete grupos iônicos, apresentados na Tabela 4.5. Os parâmetros para os demais grupos funcionais, não iônicos, seguem exatamente como apresentado anteriormente.

Tabela 4.5: Parâmetros dos grupos do F-SAC determinados neste trabalho.

Grupo	θ_k°	θ_k^1	σ_k^1	R_k	Q_k
$[\text{EMIM}]^+$	7,95	77,90	0,0076	169,55	119,14
$[\text{CnMIM}]^+$				162,18	108,04
$[\text{BF}_4]^-$	19,13	19,49	0,0052	72,49	67,59
$[\text{TCB}]^-$	33,17	10,64	0,0154	141,11	138,37
$[\text{Cl}]^-$	33,45	15,61	0,0027	36,88	54,72
$[\text{MeSO}_3]^-$	50,00	48,27	-0,0062	99,71	123,75
$[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$	38,78	42,75	0,0216	124,68	131,74

O resultado da correlação do F-SAC para os dados experimentais são mostrados na Figura 4.8. O erro médio absoluto do logaritmo do IDAC para os dados testados

foi de 0,17 unidades de ln, similar ao observado na Seção 4.2 para misturas orgânicas. Algumas misturas tem o valor de IDAC subestimado pelo modelo, como acetato de etila em $[\text{HMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ (lnIDAC em torno de 1,7); clorofórmio em $[\text{EMIM}]^+[\text{TCB}]^-$ em várias temperaturas (em 0,3-0,4); ciclohexanona/ $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ (lnIDAC próximo a 1); e ciclohexano/ $[\text{EMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ (na faixa de 3,5 a 4,3). A mistura tricloroetileno em $[\text{HMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ foi superestimada pelo modelo (lnIDAC por volta de 0,1).

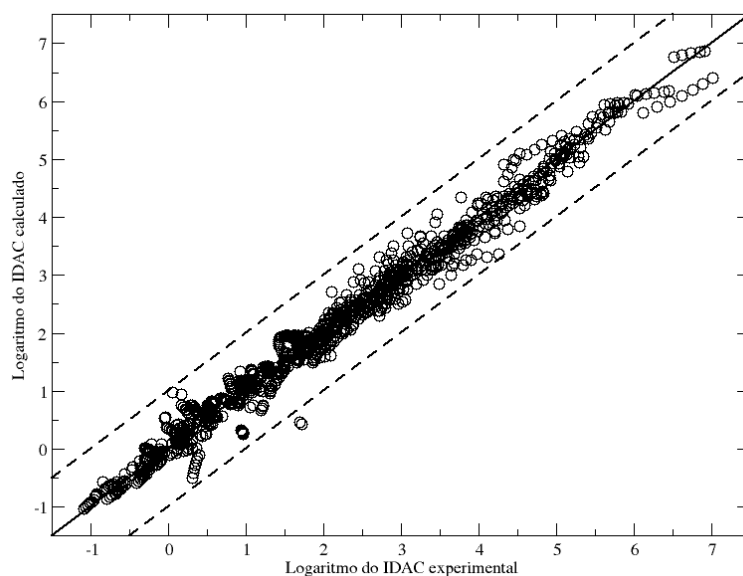


Figura 4.8: Logaritmo do IDAC experimental *versus* logaritmo do IDAC predito pelo modelo F-SAC para 1031 misturas com IL.

Tanto o gráfico quanto o valor de desvio médio indicam que o modelo F-SAC apresentou um desempenho bastante satisfatório para misturas envolvendo IL's. Cabe salientar que somente os 32 parâmetros dos novos grupos para IL's foram calibrados. Os parâmetros das demais substâncias foram reutilizados sem alterações. Isso demonstra o potencial do modelo de adicionar novos grupos sem afetar a predição dos já existentes e sem grande necessidade de dados experimentais.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Conclusões

Neste trabalho foi apresentado um novo modelo de coeficiente de atividade: F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*). Esse modelo é baseado em contribuições de grupo, como o UNIFAC, mas utiliza uma teoria de superfícies de contato similar ao COSMO-RS ou COSMO-SAC.

Os parâmetros do modelo F-SAC são característicos dos grupos funcionais puros, em contraste com os parâmetros de pares de moléculas (ou pares de grupos funcionais) presentes nos modelos clássicos. Assim, para os 29 grupos considerados, apenas 138 parâmetros foram calibrados. Para representar os mesmos dados experimentais com o modelo UNIFAC (Do), seriam necessários mais de 800 parâmetros. Esta é a principal vantagem do modelo proposto. Ainda, quando o modelo proposto é utilizado, novos grupos específicos e menos abrangentes podem ser adicionados de forma muito menos custosa e com uma reduzida necessidade de dados experimentais.

O modelo proposto foi comparado com o UNIFAC (Do) e o COSMO-SAC através do erro médio absoluto do logaritmo do coeficiente de atividade em diluição infinita (*Infinite Dilution Activity Coefficient* - IDAC). Para os dados considerados, o F-SAC apresentou um ajuste muito bom, com erro de 0,07 unidades de \ln contra de 0,12 e 0,21 dos modelos UNIFAC (Do) e COSMO-SAC, respectivamente. Como todos os dados IDAC foram utilizados para calibrar o modelo proposto, o poder preditivo foi avaliado

utilizando-se dados de equilíbrio líquido-vapor. Uma boa concordância com os dados experimentais foi possível em toda a faixa de composição, bem como na predição de azeótropos. O desvio médio em relação à pressão e composição da fase vapor foram de 1,57% e 0,88%, respectivamente, contra 1,61% e 0,87% para UNIFAC (Do). Isto é particularmente interessante porque nenhum destes dados foi considerado no procedimento de ajuste do modelo. Estes resultados ilustram o potencial do modelo proposto, indicando que o método pode ser aplicado na sua forma atual.

O modelo F-SAC ainda foi estendido para o uso com líquidos iônicos. Como primeiro estudo, foram escolhidos quatro cátions e cinco ânions, para os quais foram determinados seis novos grupos funcionais e seus 32 parâmetros foram calibrados. O banco de dados utilizado para na calibração consiste em dados de IDAC de 1031 misturas binárias. Para este conjunto, o modelo F-SAC apresentou um erro médio absoluto de 0,17 unidades de \ln , similar aos observados com substâncias neutras. Este resultado é bastante satisfatório e incentivador, principalmente porque os parâmetros das substâncias neutras foram todos reutilizados sem alterações.

Todos estes resultados reforçam ainda mais o potencial do modelo proposto, indicando que poderá ter aplicação industrial em curto prazo.

5.2 Trabalho Futuros

Dando prosseguimento ao trabalho, o ajuste dos parâmetros do modelo será refinado. Como alternativa para contornar os problemas encontrados na estimação dos parâmetros, devido à complexidade do modelo, outros métodos de otimização serão testados. Testes com algoritmos genéticos estão em andamento. Métodos do tipo *simulated annealing* também parecem mais adequados para este problema. Com isso, a estimação torna-se bem mais demorada, mas proporciona uma maior confiança de que a solução não fique presa em um mínimo local.

Para explorar ainda mais o potencial do modelo F-SAC, é interessante que sejam estudadas moléculas bem mais complexas, que costumam apresentar dificuldades de predição em mistura. A facilidade de adicionar novos grupos mais específicos permite

corrigir o comportamento destas substâncias, como no caso da γ -butirolactona. Além disso, uma nova proposta para modelar as ligações de hidrogênio será desenvolvida e avaliada, ampliando ainda mais a aplicabilidade do novo modelo.

Outras oportunidades ainda podem ser exploradas. Como exemplo, a utilização do novo modelos acoplado a equações de estado através de regras de mistura. Aplicações em misturas poliméricas e para as misturas pouco usuais presentes em uma biorrefinaria também serão desenvolvidas.

5.3 Principais Publicações

Como resultado do desenvolvimento do presente trabalho, as seguintes publicações podem ser citadas:

- Trabalhos completos publicados nos anais do VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTermo), 2011, Salvador/BA:
 - GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. About the predictive capacity of activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups.
 - GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Novo modelo de coeficiente de atividade que mescla uma teoria de superfícies de contato e contribuição de grupos.
- Artigo aceito para publicação em periódico:
 - GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. About the predictive capacity of activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, 2012.
- Trabalhos completos publicados no XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 2012, Búzios/RJ:
 - GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Function-Segment Activity model: F-SAC. Metodologia de seleção de grupos funcionais.

- GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Function-Segment Activity model: F-SAC. Extensão para líquidos iônicos.
- Resumo aceito no XIV Encontro Brasileiro sobre o Ensino de Engenharia Química (ENBEQ), 2012, Búzios/RJ:
 - JACQUES, L. W.; GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. JCosmo como uma ferramenta computacional para o ensino do comportamento de soluções.
- Artigos em produção para submissão à *Industrial & Engineering Chemistry Research*:
 - GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Functional-Segment Activity Coefficient model: F-SAC.
 - GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Functional-Segment Activity Coefficient model: F-SAC. 2. Revision and Extension.

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.
- ANDZELM, J.; KOLMEL, C.; KLAMT, A. Incorporation of solvent effects into density functional calculations of molecular energies and geometries. *Journal of Chemical Physics*, v. 103, n. 21, p. 9312–9320, 1995.
- BALDRIDGE, K.; KLAMT, A. First principles implementation of solvent effects without outlying charge error. *Journal of Chemical Physics*, v. 106, n. 16, p. 6622–6633, 1997.
- BARONE, V.; COSSI, M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 102, n. 11, p. 1995–2001, 1998.
- BISSELL, T.; WILLIAMSON, A. Vapour pressures and excess gibbs energies of n-hexane and of n-heptane + carbon tetrachloride and + chloroform at 298.15 k. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 7, n. 2, p. 131–136, 1975.
- BLAHUT, A.; SOBOTA, M.; DOHNAL, V.; VRBKA, P. Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate. *Fluid Phase Equilibria*, v. 299, n. 2, p. 198–206, 2010. ISSN 0378-3812.
- CAMPBELL, S. W.; WILSAK, R. A.; THODOS, G. Isothermal vapor-liquid equilibrium measurements for the n-pentane-acetone system at 372.7, 397.7, and 422.6 k. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 31, n. 4, p. 424–430, 1986.
- DAVID, W.; LETCHER, T. M.; RAMJUGERNATH, D.; RAAL, J. D. Activity coefficients of hydrocarbon solutes at infinite dilution in the ionic liquid, 1-methyl-3-octylimidazolium chloride from gas-liquid chromatography. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 35, n. 8, p. 1335–1341, 2003. ISSN 0021-9614.
- DIEDENHOFEN, M.; KLAMT, A. COSMO-RS as a tool for property prediction of il mixtures - a review. *Fluid Phase Equilibria*, v. 294, n. 1-2, p. 31–38, 2010.
- DOMAŃSKA, U.; KRÓLIKOWSKA, M.; JR., W. E. A.; BAKER, G. A. Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes and water in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 43, n. 7, p. 1050–1057, 2011.

- DOMAŃSKA, U.; LUKOSHKO, E. V.; WLAZLO, M. Measurements of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 47, n. 0, p. 389–396, 2012.
- EGNER, K.; GAUBE, J.; PFENNIG, A. Gequac, an excess gibbs energy model for simultaneous description of associating and non-associating liquid mixtures. *Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 101, n. 2, p. 209–218, 1997.
- EGNER, K.; GAUBE, J.; PFENNIG, A. Gequac, an excess gibbs energy model describing associating and nonassociating liquid mixtures by a new model concept for functional groups. *Fluid Phase Equilibria*, v. 158-160, n. 0, p. 381–389, 1999.
- EHLKER, G. H.; PFENNIG, A. Development of gequac as a new group contribution method for strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 203, n. 1-2, p. 53–69, 2002.
- FOCO, G. M.; BOTTINI, S. B.; QUEZADA, N.; FUENTE, J. C. de la; PETERS, C. J. Activity coefficients at infinite dilution in 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, n. 3, p. 1088–1091, 2006.
- 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.
- GE, M.-L.; WANG, L.-S.; WU, J.-S.; ZHOU, Q. Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 53, n. 8, p. 1970–1974, 2008.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Prediction of infinite-dilution activity coefficients using UNIFAC and COSMO-SAC variants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, 2010.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. About the predictive capacity of activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, 2012.
- GMEHLING, J. Isothermal vapor-liquid equilibria in binary systems formed by esters with alkenes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 28, n. 1, p. 27–30, 1983.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 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. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 12, p. 4876–4882, 1998.
- GMEHLING, J.; WITTIG, R.; LOHMANN, J.; JOH, R. A modified unifac (dortmund) model. 4. revision and extension. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 6, p. 1678–1688, 2002.
- GÓRAL, M. Vapour-liquid equilibria in non-polar mixtures. iii. binary mixtures of alkylbenzenes and n-alkanes at 313.15 k. *Fluid Phase Equilibria*, v. 102, n. 2, p. 275–286, 1994.

- GREENSEMANN, H.; GMEHLING, J. Performance of a conductor-like screening model for real solvents model in comparison to classical group contribution methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 5, p. 1610–1624, 2005.
- HSIEH, C.-M.; SANDLER, S. I.; LIN, S.-T. Improvements of COSMO-SAC for vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium predictions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 297, n. 1, p. 90–97, 2010.
- IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology - The Gold Book*. 2009. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/>>.
- JAKOB, A.; GREENSEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further development of modified UNIFAC (dortmund): Revision and extension 5. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, 2006.
- JONES, D. R.; PERTTUNEN, C. D.; STUCKMAN, B. E. Lipschitzian optimization without the lipschitz constant. *Journal of Optimization Theory and Applications*, v. 79, p. 157–181, 1993.
- KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995.
- KLAMT, A.; ECKERT, F. COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 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. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 1, p. 101–122, 2010.
- KLAMT, A.; JONAS, V.; BURGER, T.; LOHRENZ, J. C. W. Refinement and parametrization of COSMO-RS. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 102, n. 26, p. 5074–5085, 1998.
- KLAMT, A.; SCHUURMANN, G. Cosmo: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, p. 799–805, 1993.
- LETCHER, T. M.; SOKO, B.; REDDY, P.; DEENADAYALU, N. Determination of activity coefficients at infinite dilution of solutes in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography at the temperatures 298.15 K and 323.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 48, n. 6, p. 1587–1590, 2003.
- LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.
- MU, T.; RAREY, J.; GMEHLING, J. Group contribution prediction of surface charge density profiles for cosmo-rs(ol). *AIChE Journal*, v. 53, n. 12, p. 3231–3240, 2007.
- MU, T.; RAREY, J.; GMEHLING, J. Performance of COSMO-RS with sigma profiles from different model chemistries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 20, p. 6612–6629, 2007.
- MU, T.; RAREY, J.; GMEHLING, J. Group contribution prediction of surface charge density distribution of molecules for cosmo-sac. *AIChE Journal*, v. 55, n. 12, p. 3298–3300, 2009.

- MULLINS, E.; LIU, Y. A.; GHADERI, A.; FAST, S. D. Sigma profile database for predicting solid solubility in pure and mixed solvent mixtures for organic pharmacological compounds with cosmo-based thermodynamic methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 5, p. 1707–1725, 2008.
- OHGAKI, K.; TAKATA, H.; WASHIDA, T.; KATAYAMA, T. Phase equilibria for four binary systems containing propylene. *Fluid Phase Equilibria*, v. 43, n. 1, p. 105–113, 1988.
- OLIVIER, E.; LETCHER, T. M.; NAIDOO, P.; RAMJUGERNATH, D. Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate using gas-liquid chromatography at $t = (313.15, 323.15, \text{ and } 333.15)$. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, n. 1, p. 78–83, 2010.
- PRAUSNITZ, J. M. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Third. [S.l.]: Prentice-Hall, 1999. (Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences).
- REINISCH, J.; KLAMT, A.; ECKERT, F.; DIEDENHOFEN, M. Prediction of the temperature dependence of a polyether-water mixture using cosmotherm. *Fluid Phase Equilibria*, v. 310, n. 1-2, p. 7–10, 2011.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.
- REVELLI, A.-L.; MUTELET, F.; TURMINE, M.; SOLIMANDO, R.; JAUBERT, J.-N. Activity coefficients at infinite dilution of organic compounds in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using inverse gas chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, n. 1, p. 90–101, 2009.
- SANDLER, S. I. *An Introduction to Applied Statistical Thermodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- SCHAFER, A.; KLAMT, A.; SATTEL, D.; LOHRENZ, J. C. W.; ECKERT, F. Cosmo implementation in turbomole: Extension of an efficient quantum chemical code towards liquid systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 2, p. 2187–2193, 2000.
- SCHELLER, W. A.; TORRES-SOTO, A. R.; DAPHTARY, K. J. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the heptane-butyl acetate system at 74.7° and 100°C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 14, n. 1, p. 17–19, 1969.
- SHEALY, G. S.; BAUER, T. J.; HAUSCHILD, T.; SANDLER, S. I.; KASSMANN, K. D.; KNAPP, H. Vapor-liquid equilibrium of binary and ternary mixtures of isobutyraldehyde/ethyl acetate/n,n-dimethylformamide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 31, n. 4, p. 457–462, 1986.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Sétima edição. [S.l.]: LTC, 2007.
- SOARES, R. D. P. The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 5, p. 3060–3063, 2011.
- STAUDT, P. B.; SECCHI, A. R.; SOARES, R. P.; CARDOZO, N. S. M. Modelos preditivos aplicados ao equilíbrio líquido-vapor de sistemas relacionados ao biodiesel. *XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, p. 2098–2107, 2010.

- STAUDT, P. B.; SOARES, R. D. P. A self-consistent Gibbs excess mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 334, p. 76–88, nov. 2012.
- STEWART, J. J. P. Mopac2009 stewart computational chemistry, version 10.124l. [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net). 2009.
- TRESZCZANOWICZ, T.; LU, B.-Y. Isothermal vapour-liquid equilibria for 11 examples of (an ether + a hydrocarbon). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 18, n. 3, p. 213–220, 1986.
- TRUONG, T. N.; STEFANOVICH, E. V. A new method for incorporating solvent effect into the classical, ab initio molecular orbital and density functional theory frameworks for arbitrary shape cavity. *Chem. Phys. Lett.*, v. 240, n. 4, p. 253–260, 1995.
- VOUTSAS, E. C.; TASSIOS, D. P. Prediction of infinite-dilution activity coefficients in binary mixtures with UNIFAC. a critical evaluation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 4, p. 1438–1445, 1996.
- WANG, S.; LIN, S.-T.; WATANASIRI, S.; CHEN, C.-C. Use of gamess/cosmo program in support of COSMO-SAC model applications in phase equilibrium prediction calculations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, n. 1, p. 37–45, 2009.
- WANG, S.; SANDLER, S. I.; CHEN, C.-C. Refinement of COSMO-SAC and the applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 22, p. 7275–7288, 2007.
- WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1. prediction of VLE, h^e , and γ^∞ . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 7, p. 1372–1381, 1987.
- WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. xi. a new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1964.
- WITTIG, R.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by unifac group contribution. 6. revision and extension. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 1, p. 183–188, 2003.
- WRIGHT, M. H. Direct search methods: Once scorned, now respectable. In: GRIF-FITHS, D. F. (Ed.). *Proceedings of the 1995 Biennial Conference on Numerical Analysis*. [S.l.]: Addison Wesley Longman Ltd, 1996.
- WU, H. S.; SANDLER, S. I. Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 1. theory and the basis for group identifications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 5, p. 881–889, 1991.
- ZHOU, Q.; WANG, L.-S. Activity coefficients at infinite dilution of alkanes, alkenes, and alkyl benzenes in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, n. 5, p. 1698–1701, 2006.
- ZHOU, Q.; WANG, L.-S.; WU, J.-S.; LI, M.-Y. Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 52, n. 1, p. 131–134, 2007.

Apêndice A

Resultados VLE Detalhados

Na Tabela A.1 são detalhadas as predições dos modelos UNIFAC (Do) (JAKOB et al., 2006), COSMO-SAC (GERBER; SOARES, 2012) e F-SAC para todos os dados de equilíbrio líquido-vapor (*Vapor-Liquid Equilibrium - VLE*) considerados no estudo da Seção 4.3. Estes foram categorizados de acordo com a utilização dos dados de coeficiente de atividade em diluição infinita (*Infinite Dilution Activity Coefficient - IDAC*) disponíveis para a estimação de parâmetros do modelo F-SAC. Sendo divididos em quatro tipos de acordo com a legenda:

- (1) Misturas com dados de IDAC considerados no ajuste de parâmetros;
- (2) Não foram considerados dados de IDAC para a mistura em específico, porém as substâncias envolvidas estão presentes na base de dados do ajuste;
- (3) Misturas envolvendo grupos funcionais para os quais não há nenhum dado de IDAC com o par de grupos funcionais envolvidos;
- (4) Misturas com substâncias para as quais não há nenhum dado de IDAC consideradas no ajuste, porém as substâncias podem ser construídas com os grupos funcionais já ajustados.

Tabela A.1: Desvios de 67 VLEs diferentes com 997 pontos para os modelos F-SAC, UNIFAC (Do) e COSMO-SAC.

tipo	mistura	T(K)	NP	F-SAC		UNIFAC		COSMO-SAC		Ref.
				$\Delta P(\%)$	$\Delta y(\%)$	$\Delta P(\%)$	$\Delta y(\%)$	$\Delta P(\%)$	$\Delta y(\%)$	
(1)	1,1,1-Trichloroethane/Di-n-Butyl Ether	323,15	21	2,00	0,48	1,56	0,42	0,53	0,18	{1}
(1)	Acetone/1-Chlorobutane	298,16	11	0,70	0,40	3,27	1,03	2,31	1,15	{5}
(1)	Acetone/1-Chlorobutane	348,16	11	0,61	0,69	1,89	0,62	3,30	1,51	{5}
(1)	Acetone/1-Chlorobutane	398,17	11	0,76	1,74	0,99	1,54	3,87	2,25	{5}
(1)	Acetone/Benzene	323,15	25	0,54	0,67	1,72	0,62	6,72	2,43	{21}
(1)	Benzene/Acetonitrile	343,15	21	2,50	1,12	0,35	0,37	6,92	2,86	{8}
(1)	Benzene/n-Hexane	313,15	17	0,44	0,12	0,40	0,28	7,67	2,98	{10}
(1)	Benzene/n-Octane	313,15	15	0,60	0,29	0,55	0,27	7,58	1,76	{10}
(1)	Carbon Tetrachloride/n-Hexane	298,15	12	0,31	0,20	0,21	0,19	4,69	1,39	{11}
(1)	Chloroform/n-Heptane	298,20	13	0,38	0,37	0,63	0,40	1,88	0,39	{11}
(1)	Dichloromethane/Ethyl Acetate	298,21	21	1,50	0,21	1,71	0,71	5,40	1,33	{13}
(1)	Dichloromethane/Ethyl Acetate	348,15	21	0,94	0,76	1,00	0,77	2,24	0,61	{13}
(1)	Dichloromethane/Ethyl Acetate	398,17	21	2,39	1,96	0,78	1,58	0,43	1,45	{13}
(1)	Diisopropyl Ether/Benzene	343,15	16	1,50	0,41	0,32	0,17	4,01	1,31	{14}
(1)	Diisopropyl Ether/n-Heptane	323,15	14	1,95	1,15	0,19	0,94	1,76	1,12	{14}
(1)	Diisopropyl Ether/n-Heptane	343,15	15	2,20	1,56	0,33	1,40	2,04	1,54	{14}
(1)	Ethyl Acetate/1-Chlorobutane	298,15	11	2,95	1,06	1,6	1,56	3,03	1,31	{5}
(1)	Ethyl Acetate/Acetonitrile	313,15	11	5,93	2,47	0,85	0,66	2,53	0,87	{18}
(1)	Ethyl Acetate/Cyclohexane	313,15	17	0,90	0,33	0,61	0,48	7,30	3,16	{19}
(1)	Ethyl Acetate/n,n-Dimethylformamide	313,15	7	0,37	0,39	1,71	0,42	7,00	0,28	{20}
(1)	Ethyl Acetate/n,n-Dimethylformamide	333,15	9	0,41	0,51	2,33	0,46	7,26	0,97	{20}
(1)	Methyl Ethyl Ketone/Benzene	323,15	35	0,46	0,38	0,28	0,36	2,82	1,14	{21}
(1)	Methyl Ethyl Ketone/Toluene	323,15	28	0,63	0,56	2,15	0,80	3,97	1,35	{22}
(1)	Methyl Ethyl Ketone/Toluene	330,15	15	0,54	0,40	1,41	0,45	3,01	0,84	{29}
(1)	n-Pentane/Acetone	372,70	10	0,86	2,61	0,94	2,50	3,72	3,97	{16}
(1)	n-Pentane/Acetone	397,70	13	1,21	2,98	1,14	2,55	3,95	4,40	{16}

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

tipo	mistura	T(K)	NP	F-SAC		UNIFAC		COSMO-SAC		Ref.
				$\Delta P(\%)$	$\Delta y(\%)$	$\Delta P(\%)$	$\Delta y(\%)$	$\Delta P(\%)$	$\Delta y(\%)$	
(1)	n-Pentane/Acetone	422,60	10	2,01	3,65	1,78	3,07	3,57	5,28	{16}
(1)	n-Pentane/Dichloromethane	298,19	21	5,48	1,82	5,34	1,78	1,27	0,21	{13}
(1)	p-Xylene/n-Decane	313,15	24	1,81	0,59	0,95	0,50	3,16	0,82	{10}
(1)	p-Xylene/n-Heptane	313,15	14	0,57	0,20	2,33	0,75	4,34	1,28	{10}
(1)	p-Xylene/n-Hexane	313,15	16	0,28	0,19	3,29	0,53	5,70	1,03	{10}
(1)	Toluene/Methyl Ethyl Ketone	323,15	28	0,63	0,56	2,15	0,80	3,97	1,35	{22}
(1)	Toluene/n-Heptane	298,15	11	0,82	0,28	1,13	0,62	5,78	2,04	{28}
(2)	1-Chlorobutane/n-Heptane	323,15	13	0,41	0,49	2,28	1,10	1,86	0,94	{12}
(2)	1-Hexene/n-Hexane	313,15	24	0,26	0,26	0,46	0,31	0,49	0,30	{4}
(2)	1,3-Butadiene/n-Butane	310,93	11	1,53	0,36	1,69	0,89	2,58	0,73	{3}
(2)	Acetone/Diisopropyl Ether	343,26	11	1,04	0,42	3,82	1,96	3,08	1,73	{6}
(2)	Acetone/Diisopropyl Ether	353,26	11	1,33	0,69	3,63	2,12	2,70	1,78	{6}
(2)	Acetone/Diisopropyl Ether	363,26	11	2,91	0,98	1,99	1,82	1,03	1,40	{6}
(2)	Benzene/n-Decane	313,15	21	1,86	0,14	0,89	0,09	7,27	0,45	{10}
(2)	Dimethyl Ether/n-Butane	282,96	21	0,97	2,78	0,86	2,57	3,03	3,16	{15}
(2)	Dimethyl Sulfoxide/Acetone	298,15	11	0,81	0,01	0,83	0,01	32,99	0,13	{16}
(2)	Dimethyl Sulfoxide/Acetone	318,15	11	0,53	0,03	1,90	0,05	33,25	0,24	{16}
(2)	Ethyl Acetate/1-Octene	348,15	25	4,08	2,40	2,06	1,62	18,31	6,92	{17}
(2)	Ethylbenzene/n-Octane	313,15	13	0,64	0,26	0,54	0,34	4,29	1,89	{10}
(2)	Methyl n-Propyl Ketone/Benzene	323,15	25	0,47	0,17	0,42	0,27	2,10	0,74	{21}
(2)	n-Butyl Acetate/1-Decene	363,15	35	3,47	1,27	1,14	0,66	10,87	3,24	{17}
(2)	n-Butyl Acetate/n,n-Dimethylformamide	363,15	19	1,12	0,72	0,80	0,50	2,63	1,22	{24}
(2)	n-Butyl Acetate/n,n-Dimethylformamide	388,15	18	1,23	0,67	0,60	0,69	2,03	1,23	{24}
(2)	n-Heptane/n-Butyl Acetate	347,85	18	1,23	1,06	1,10	0,96	5,99	2,09	{25}
(2)	n-Heptane/n-Butyl Acetate	373,15	18	1,87	1,17	0,99	1,57	6,63	1,34	{25}
(2)	Propane/Benzene	310,93	8	6,60	1,15	7,49	1,40	24,18	2,14	{26}
(2)	Propane/Benzene	344,26	12	7,84	1,37	13,87	2,17	12,35	3,24	{26}

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

tipo mistura	T(K)	NP	F-SAC		UNIFAC		COSMO-SAC		Ref.
			$\Delta P(\%)$	$\Delta y(\%)$	$\Delta P(\%)$	$\Delta y(\%)$	$\Delta P(\%)$	$\Delta y(\%)$	
(2) Toluene/Methyl n-Propyl Ketone	323,15	27	0,63	0,56	2,15	0,80	3,97	1,35	{22}
(3) Acetonitrile/Propionitrile	313,15	19	0,68	0,58	0,82	0,38	1,72	0,51	{7}
(3) Benzene/Cyclohexene	273,15	14	2,37	1,09	1,35	0,72	3,06	1,22	{9}
(3) Benzene/Cyclohexene	293,15	13	1,54	1,04	0,83	0,53	2,76	0,94	{9}
(3) Methyl Acetate/1-Hexene	323,15	24	1,72	1,32	0,63	0,47	16,98	8,03	{17}
(3) Methyl tert-Butyl Ether/Acetonitrile	313,15	35	1,25	0,49	5,55	2,39	4,32	2,18	{23}
(3) Propylene/Diethyl Ether	298,15	14	1,90	2,41	1,46	2,25	6,75	2,94	{27}
(4) 1-Chlorohexane/Ethylbenzene	343,15	20	1,76	0,49	1,28	0,35	0,56	0,18	{2}
(4) Di-n-Pentyl Ether/n-Undecane	404,15	10	0,57	0,55	0,26	0,52	0,65	0,56	{14}
(4) Ethyl Acetate/Isobutyraldehyde	313,15	18	0,15	0,35	0,76	0,48	1,55	0,46	{20}
(4) Ethyl Acetate/Isobutyraldehyde	333,15	18	0,17	0,60	0,81	0,83	1,16	0,67	{20}
(4) Methyl n-Butyl Ether/Benzene	343,15	12	1,16	0,26	0,33	0,15	1,88	0,46	{14}
(4) Methyl n-Butyl Ether/n-Heptane	323,15	13	0,71	0,83	0,94	0,82	2,14	0,87	{14}
(4) Methyl n-Butyl Ether/n-Heptane	343,15	12	0,80	0,76	0,92	0,76	2,09	0,87	{14}
TOTAL		997	1,57	0,88	1,61	0,89	5,15	1,74	

Segue a legenda para as referências dos dados experimentais:

- {1} Paul, H.I.; Krug, J.; Gutsche, B.; Knapp, H. *J. Chem. Eng. Data*, 31, 448 (1986)
- {2} Paul, H.I.; Krug, J.; Knapp, H. *J. Chem. Eng. Data*, 33, 453 (1988)
- {3} Laurance, D.R.; Swift, G.W. *J. Chem. Eng. Data*, 19, 61 (1974)
- {4} Lozano, L.M.; Montero, E.A.; Martin, M.C.; Villamanan, M.A. *Fluid Phase Equilib.*, 133, 155 (1997)
- {5} Khurma, J.R. *J. Chem. Eng. Data*, 28, 86-93 (1983)
- {6} Lee, M.J.; Hu, C.H. *Fluid Phase Equilib.*, 109, 83 (1995)
- {7} Antosik, M.; Galka, M.; Malanowski, S.K. *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1 (2004)
- {8} Monfort, J.-P. *J. Chem. Eng. Data*, 28, 24-27 (1983)
- {9} Morisue, T.; Noda, K.; Ishida, K. *J. Chem. Eng. Japan*, 4, 355 (1973)
- {10} Goral, M. *Fluid Phase Equilib.*, 102, 275 (1994)
- {11} Bissell, T.G.; Williamson, A.G. *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 131 (1975)
- {12} Dahmani, O.; Wichterle, I.; Ait-Kaci, A. *Fluid Phase Equilib.*, 124, 135 (1996)
- {13} Khurma, J.R.; Muthu, O.; Munjal, S.; Burford. *J. Chem. Eng. Data*, 28, 412 (1983)
- {14} Treszczanowicz, T.; Lu, B.C.-Y. *J. Chem. Thermodyn.*, 18, 213 (1986)
- {15} Fernandez, M.E.P.; Calado, J.C.G.; Zollweg, J.A.; Streett, W.B. *Fluid Phase Equilib.*, 74, 289 (1992)
- {16} Campbell, S.W.; Wilsak, R.A.; Thodos, G. *J. Chem. Eng. Data* 31, 424 (1986)
- {17} Gmehling, J. *J. Chem. Eng. Data*, 28, 27-30 (1983)
- {18} Muthu, O.; Maher, P.J.; Smith, B.D. *J. Chem. Eng. Data*, 25, 163 (1980)
- {19} Wu, H.S.; Sandler, S.I. *J. Chem. Eng. Data*, 33, 157 (1988)

- {20} Shealy, G.S.; Bauer, T.J.; Hauschild, T.; Sandler, S.I. *J. Chem. Eng. Data*, 31, 457 (1986)
- {21} Pena, M.D.; Colin, A.C.; Compostizo, A. *J. Chem. Thermodyn.*, 10, 1101 (1978)
- {22} Pena, M.D.; Colin, A.C.; Compostizo, A. *J. Chem. Thermodyn.*, 10, 337 (1978)
- {23} Mato, F.A.; Berro, C. *J. Chem. Eng. Data*, 36, 262 (1991)
- {24} Shealy, G.S.; Sandler, S.I. *J. Chem. Eng. Data*, 30, 455 (1985)
- {25} Scheller, W.S.; Torres-Soto, A.R.; Daphtary, K.J. *J. Chem. Eng. Data*, 14, 17 (1969)
- {26} Glanville, J.W.; Sage, B.H.; Lacey, W.N. *Ind. Eng. Chem. Data*, 508, 513 (1950)
- {27} Ohgaki, K.; Takata, H.; Washida, T.; Katayama, T. *Fluid Phase Equilib.*, 43, 105 (1988)
- {28} Ashcroft, S.J.; Clayton, A.D.; Shearn, R.B. *J. Chem. Eng. Data*, 24, 195 (1979)
- {29} Naumann, D.; Wagner, H.G. *J. Chem. Thermodyn.*, 18, 81 (1986)