

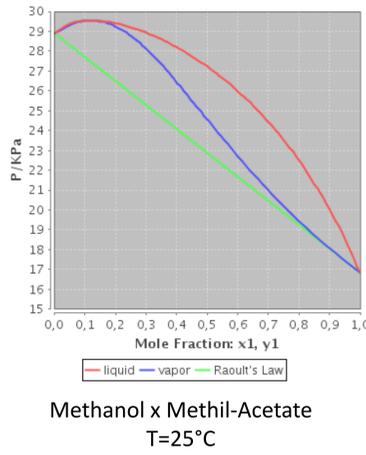
# Predição Precisa do Coeficiente de Atividade de Misturas Baseada em Mecânica Quântica

R. P. Gerber, R. P. Soares

INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA

O **coeficiente de atividade** mede o desvio da idealidade de um componente em solução. Em diluição infinita, uma única molécula de soluto está completamente cercada por solvente. Esta situação fornece a medida do maior grau de não idealidade de uma mistura e é a mais difícil de ser predita. Esta informação é bastante importante para o equilíbrio de fases, como pode-se ver na figura ao lado. A comparação entre a resposta sem correção (verde) e utilizando a Lei de Raoult Modificada mostra a forte influência do coeficiente de atividade neste equilíbrio.

$$P y_i = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$



O estudo de modelos termodinâmicos para o cálculo do coeficiente de atividade é bastante importante pois a grande maioria dos processos de separação envolvem equilíbrios de fase. Além do equilíbrio líquido-vapor (ao lado), o coeficiente pode ser utilizado também para prever o equilíbrio líquido-líquido.

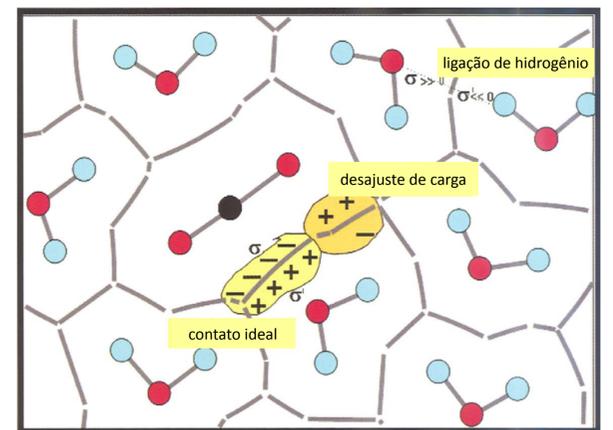
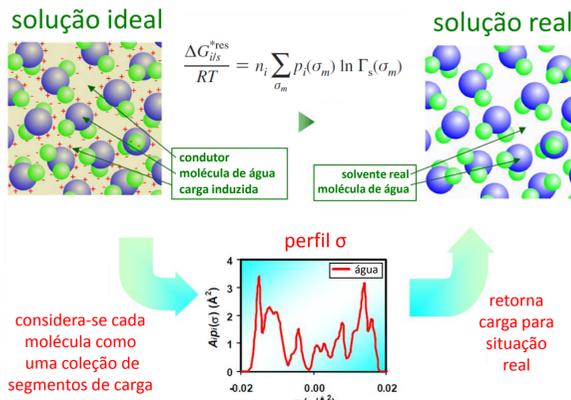
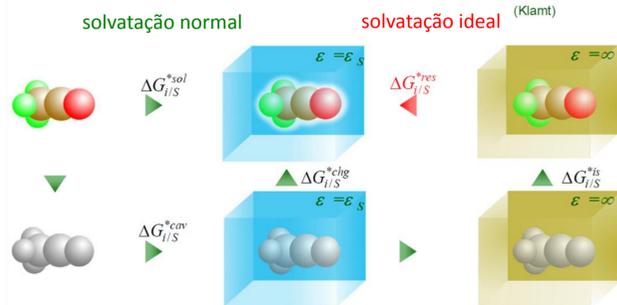
$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta$$

Modelos baseados em mecânica Quântica (MQ), como o COSMO-SAC, abrem a possibilidade de obter resultados de forma totalmente preditiva, sem a necessidade da execução de experimentos. Estes modelos tem chamado a atenção por ser uma tecnologia estratégica.

APRESENTAÇÃO DO MODELO COSMO-SAC

O modelo COSMO-SAC leva em conta dois termos para a determinação do coeficiente de atividade: um energético e outro não-energético (referente a mistura de moléculas de volumes diferentes).

$$\ln \gamma_{ils} = \frac{\beta(\Delta G_{ils}^{*res} - \Delta G_{ili}^{*res})}{RT} + \ln \gamma_{ils}^{SG}$$



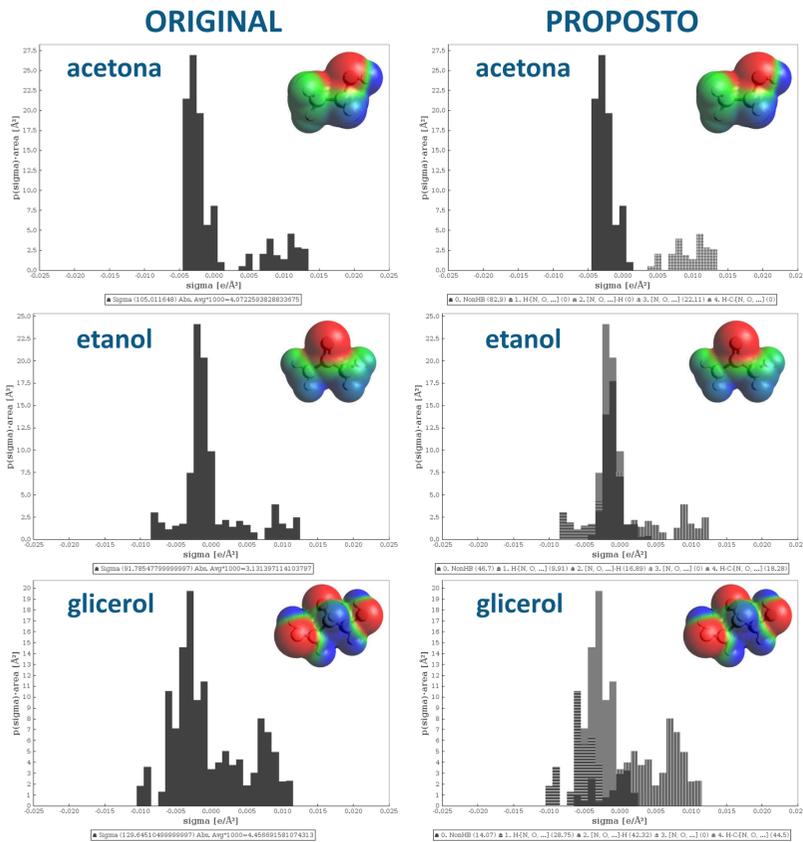
Como a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é uma função de estado, pode-se chegar na mistura real através do caminho proposto por Klamt. Assim, basta calcular o  $\Delta G$  residual para “mover” a molécula da situação hipotética em que está mergulhada em um condutor perfeito para a solução real. No

condutor ideal, a molécula sofre uma blindagem de carga, assim não sente a presença das demais moléculas do meio e pode ser considerada como estando isolada. Nesta situação é determinado o perfil sigma para cada molécula da mistura, que é então utilizado para determinar o  $\Delta G$  residual.

Se a carga na superfície das moléculas em contato se anulam, dizemos que ocorre o contato ideal. O desvio da idealidade das misturas é relativo a dois fatores: o desajuste de carga nas superfícies de contato entre as moléculas e a formação de ligação de hidrogênio. Estes efeitos são quantizados pelo COSMO-SAC para o cálculo dos coeficientes de atividade.

MELHORIA DO MODELO E RESULTADOS

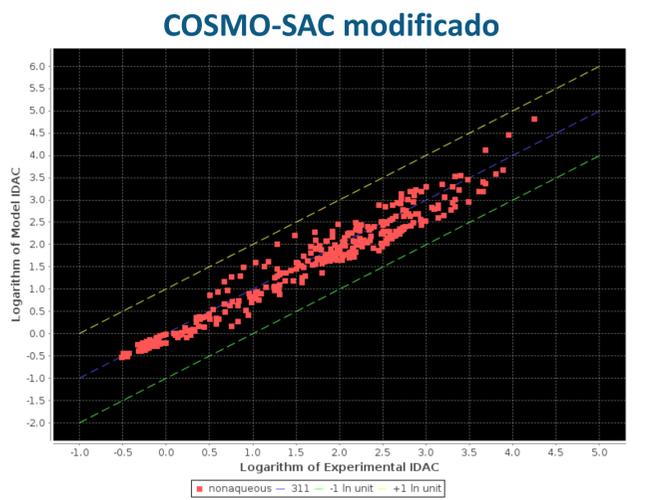
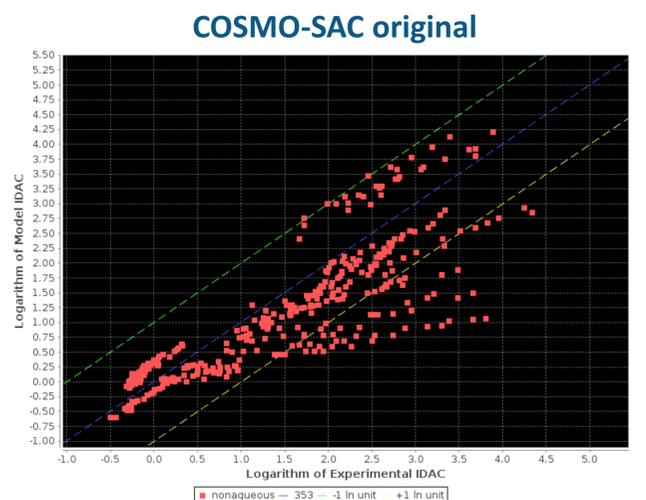
O COSMO-SAC original utiliza um perfil sigma único com uma carga de corte para determinar quais segmentos fazem ou não ligação de hidrogênio. Neste trabalho, o perfil sigma foi segregado em grupos de átomos cuja interação é diferente, ajustando cada um deles separadamente para obter um melhor desempenho.



Está sendo estudado qual a melhor forma de fazer essa segregação. Para este trabalho o perfil sigma foi separado em cinco grupos distintos:

0. não faz ligação de hidrogênio;
1. H ligado a [N, O, ...];
2. [N, O, ...] ligado a H;
3. [N, O, ...] não ligado a H;
4. H ligado a C ligado a [N, O, ...].

Para comparar o desempenho do modelo com a modificação proposta foi utilizada a predição do coeficiente de atividade a diluição infinita (IDAC). Para melhor visualizar os resultados foram montados gráficos do logaritmo natural do IDAC predito pelo modelo versus o logaritmo natural do IDAC experimental. Quanto mais próximo da diagonal, mais próximo o valor predito está do experimental. Foram testadas mais de 300 misturas binárias não-aquosas.



AGRADECIMENTOS

Prof. Rafael UFRGS PIBIC CNPq

CONCLUSÕES

Este trabalho consiste na continuação da pesquisa iniciada na UFRGS em 2008 onde foi desenvolvido o programa computacional JCOSMO. Esta pesquisa foi o primeiro estudo de modelos termodinâmicos baseados em MC no Brasil. Neste trabalho especificamente, foram apresentadas melhorias no modelo quanto

à formação de ligação de hidrogênio entre as moléculas. Com isso, foram alcançados resultados muito satisfatórios, melhorando consideravelmente o desempenho do modelo. Esses resultados representam o primeiro passo para que este modelo passe a ser utilizado industrialmente.

Autor: Renan Pereira Gerber

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares

Departamento de Engenharia Química - UFRGS  
Rua Luis Englert, s/n. Porto Alegre, RS.  
CEP: 90040 - 040  
e-mails: {rpgerber/rafael}@enq.ufrgs.br  
FONE: (51)3316-4166 / (51)3316-3528