



EQUAÇÃO DE ESTADO BASEADA EM MODELOS DE REDE E DENSIDADES DE CARGAS SUPERFICIAIS (COSMO)

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Rio de Janeiro
Setembro de 2015

EQUAÇÃO DE ESTADO BASEADA EM MODELOS DE REDE E DENSIDADES DE
CARGAS SUPERFICIAIS (COSMO)

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

Prof. Márcio Luis Lyra Paredes, D.Sc.

Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2015

Costa, Cauê Torres de Oliveira Guedes

Equação de estado baseada em modelos de rede e densidades de cargas superficiais (COSMO)/Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015. XX, 114 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Frederico Wanderley Tavares

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 89 – 94.

1. COSMO. 2. Equação de estado. 3. Termodinâmica estatística. 4. Predição. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

À três grandes mulheres de minha vida, minha mãe Celia e minhas avós Glória e Graziela, sem as quais meu tudo seria menos do que o nada. Ao meu pai, Marcos, meus irmãos, Luan, Maria e Vitória e aos meus avós, Alfredo e Marcos.

*“Isso de a gente querer ser
exatamente o que a gente é, ainda
vai nos levar além”
Paulo Leminski*

Agradecimentos

Eu sou injusto. Tentei e tento ser justo o tempo todo, mas não sou bem sucedido nisto na maioria das vezes. Tenho certeza que cometerei graves injustiças aqui nestes agradecimentos. Em primeiro lugar, tenho grandes chances de esquecer de pessoas que me ajudaram, principalmente àqueles no início da tese, visto que as memórias daquela época estão menos claras para mim. Em segundo lugar, uma grande injustiça que vou acabar cometendo aqui é não conseguir demonstrar em palavras o tamanho da minha gratidão. Por fim, a maior injustiça que poderia cometer seria não agradecer ninguém com medo das duas injustiças anteriormente citadas. Desta última, estou salvo. Poderão notar também que alguns irão aparecer mais de uma vez, visto que são de múltiplos grupos e/ou de grande importância.

Minha família, alicerce, agradeço-lhes. Em especial minha mãe, que me deu força e aguentou meu mau-humor. Também agradeço meu pai, pedindo desculpas por meu distanciamento. Meus três irmãos, Luan, Maria e Vitória, é um grande orgulho vê-los crescendo (apesar da distância). Meus avós, agradeço *in memoriam*, especialmente a vó Glorinha, que sem ela não chegaria onde cheguei. Também agradeço as tias e tios, primos e primas. Amo vocês e sem vocês nada seria possível.

Agradeço também meus orientadores. Argimiro Resende Secchi e Frederico Wanderley Tavares. Argimiro, que me acompanha desde o mestrado, sempre com muita paciência e entusiasmo que sempre me motivaram e inspiraram. Fred, meu primeiro professor de termodinâmica, lá na graduação (já faz um tempinho), foram suas aulas que me fizeram optar por esta área e torná-la uma grande paixão.

Sou igualmente grato à COPPE, na figura de seus funcionários e professores, em especial os do programa de engenharia química. Agradeço especialmente os professores Argimiro, Fred, Evaristo, Príamo e José Carlos.

Agradeço a todos os amigos e colegas queridos da G-130, com os quais convivi nesses seis anos de pós-graduação. Queria agradecer especialmente os grandes amigos que fiz logo que cheguei ao laboratório: Kese, André Alberton, João, Fabrício, Pedro Alijó e Eduardo Lemos (o monstro, querido, que nos faz tanta falta). Os conheci no mestrado mas o apoio e a amizade deles me ajudaram durante toda a pós-graduação, mesmo distantes. Agradeço também aos amigos mais recentes: Tiago, Tahyná, Carol, Gobério, Thiago, Rafa, Mauricio, Bruno Oescheler, Bruno Nogueira, Amanda Lemette, Alê, Mirella, Afrâ-

nio, Guilherme, Jimena, Mayara, Gomide e Hudson. Afirmo, sem medo, que a G130 é o melhor laboratório! O ambiente de trabalho é maravilhoso e as discussões, diversas, engrandecedoras e ricas. Quem poderia imaginar que em um laboratório de modelagem, simulação e controle de processos tivéssemos tantos debates filosóficos sobre as mais diversas questões científicas, sociais, etc!?

Também sou grato ao laboratório ATOMS. Em especial ao Pedro Alijó, Filipe e a Ana Silveira. Agradeço também os colegas Iuri, Guilherme, Rafael, etc, e os professores, Charlles, Heloísa, Amaro e Thiago.

Deixo meus agradecimentos à UERJ, instituição em que dei aula por 2 anos, experiência enriquecedora! Agradeço meus ex-alunos com os quais aprendi tanto e também aos funcionários e aos professores Eduardo Lima, André Hemerly e Rodrigo. Especialmente agradeço aos professores Alexandre Tôrres, grande incentivador; e Márcio Paredes, grande amigo, com o qual aprendi muito não apenas sobre docência e termodinâmica. As conversas com ambos sempre foram inspiradoras!

Agradeço também à Escola de Química, aos professores e funcionários que participaram da minha formação e pela oportunidade de lecionar durante um período na instituição.

Aos amigos que me ajudaram quando fui representante de alunos, em especial, Ana Cristina, Bea e Vic, muito obrigado.

Agradeço aos amigos da época da faculdade: Ju Braga (FELIZ!!!!!!), Maurilio, Mega, Raphael, Julie, Diogo, André e Keila. E também àqueles que conheci devido a estes: Marisa, Bruno, Verônica, etc... São muitos!

Além destes, queria agradecer aos amigos que fiz fora do mundo acadêmico. No mundo do improviso, tenho muitos agradecimentos, já que esta técnica me ajudou tanto na realização deste trabalho, não só por combater o estresse, mas também pois com ela desenvolvi a criatividade e melhorei muito minhas apresentações de trabalhos e aulas. Inicialmente, agradeço os quatro grandes irmãos com os quais tenho um prazer inenarrável de dividir o palco para improvisar. Cals, Piriggo e Rafa, amo vocês! Apesar da escassez de encontros, sempre que nos juntamos é especial. Aprendi muito com vocês! E sempre tenho prazer de ajudá-los e inspirá-los em cena. Também agradeço ao Cláudio Amado, que me ensinou esta belíssima técnica que é o impro que me ajudou muito em minha carreira acadêmica. Além deles, agradeço ao pessoal do Baby Pedra, Taiyo, Limp, Sardinha, Alberto; além da Amanda, Ana Luisa Leite, Lyvia, Tiago Munk, Rodrigo Amém, Ary Aguigar, etc. Agradeço também ao Zeca Carvalho, pelos incentivos tanto nos palcos quanto no mundo acadêmico.

Outro grupo que agradeço muito é a galera do bonascas, principalmente pelo apoio nas questões acadêmicas. Agradeço a Ana Toledo, Olney, Andressa, Maisa, Maurilio, Renata, Aloysio, Kisnney, Amanda, Isabella, Thiago Hartz, Marília, Tatiana, etc. As conversas e debates me ajudaram como pesquisador e como pessoa. Admiro vocês!

Galera do Magic, não poderia ficar sem agradecê-los. Obrigado em especial ao Wen-

del pela amizade, brincadeiras e as partidas mais legais! E pelo Karn também, meu amigo! Sentirei sua falta quando me mudar para os EUA. A Isabella (Suki) pelas grandes risadas nos chats com o Wendel e os memes gerados. Obrigado também ao Prais, Gugu, Proença, Marco (Japa), Hugo, Romulo, Joaquim, Aranha, Gralha, Lebre, Daniel, Feijó, Alex, Nery, Romeiro, Fel, Raphael Santos, Sheep, etc. Agradeço também ao Filipe (Pimps), Ricardo e Thiago que me incentivaram a jogar mais frequentemente e devido a eles que eu conheci essa galera toda! Agradeço pelas partidas, dicas, decks e cartas emprestadas, risadas e bons momentos. Peço desculpas pelo estragos causados pelo Kawan!

Não posso deixar de agradecer à Daniela Itida que foi muito importante durante o período que estivemos juntos. Você me ajudou muito e desejo o melhor para você.

Também agradeço muito a Helena, que surgiu há pouco e que me ajudou, inspirou e motivou muito com sua extroversão e alegria, tornando mais fácil e agradável essa reta final. Obrigado!

Meu agradecimento também às agências de fomento (CNPq e FAPERJ) pelo apoio financeiro.

Ao Tiago Lemos, Pedro Alijó e Leo Baiano pelos cafés no burguesão e no batista. As conversas sempre eram muito divertidas, engraçadas e profundas. Até hoje me lembro das discussões filosóficas! Muito obrigado!

Gostaria de deixar um espaço especial para uns amigos com os quais tenho muito contato ultimamente e merecem um grande destaque aqui:

- Ao Maurilio, que é um grande amigo que por mais que não tenha um grande contato nos últimos tempos, sempre me ajudou e incentivou.
- À Kese, pela amizade, jeito simples, carinho, força e coração!
- Ao Tiago Lemos, um cara que admiro muito e é grande amigo. Obrigado por tudo, sentirei falta dos nossos papos!
- Ao Pedro Alijó, que entrou comigo no mestrado e pelo qual tenho uma profunda admiração, dada sua inteligência.

Agradeço a Ele(a), o que quer (ou quem quer) que Ela(e) seja.

Por fim peço perdão pelas injustiças aqui cometidas. Agradeço aos não citados como forma de reparação... Mas enfim:

OBRIGADO! Sem vocês isto tudo não seria possível. Ao menos não dessa forma que foi!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

EQUAÇÃO DE ESTADO BASEADA EM MODELOS DE REDE E DENSIDADES DE CARGAS SUPERFICIAIS (COSMO)

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa

Setembro/2015

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho uma equação de estado foi proposta utilizando a função de partição proveniente da teoria de van der Waals generalizada em conjunto com modelos de rede. A equação gerada, que foi nomeada como σ -MTC, tem estrutura matemática similar à equação de Mattedi-Tavares-Castier (1998), mas nela as moléculas foram descritas pelo perfil- σ , com termo de energia de interação similar ao utilizado no modelo COSMO-SAC original. Além das interações eletrostáticas obtidas dos perfis- σ , foram estimados três parâmetros para cada um dos 169 componentes estudados: o volume molar de célula (v^*) e dois parâmetros de energia de interação não-eletrostática ($C_{0,NE}$ and $C_{1,NE}$). Para isso, foram utilizados dados experimentais de pressão de vapor e de volume de líquido saturado e foi verificada boa concordância com dados experimentais. Posteriormente a σ -MTC foi aplicada para predição do equilíbrio líquido vapor de 97 sistemas binários a baixa pressão e seu desempenho foi comparado com o do modelo COSMO-SAC. Foi possível verificar que a σ -MTC apresentou desvios ligeiramente superiores ao do modelo COSMO-SAC. Por fim a equação de estado foi empregada para descrição de sistemas supercríticos, para os quais o modelo COSMO-SAC não pode ser aplicado diretamente. Foi verificado que a equação previu satisfatoriamente o comportamento experimental para os sistemas estudados, em especial para sistemas com a presença de CO_2 .

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

EQUATION OF STATE BASED ON THE HOLE-LATTICE THEORY AND
SURFACE-CHARGE DENSITY (COSMO)

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa

September/2015

Advisors: Argimiro Resende Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Department: Chemical Engineering

In this work, an equation of state was proposed using the generalized van der Waals theory (GvdW), augmented with lattice models. This new equation, which was called σ -MTC, is mathematically similar to the Mattedi-Tavares-Castier (1998) equation, but σ -profiles were used for molecular description and the interaction energy was similar to the term used in the original COSMO-SAC model. Besides the electrostatic interactions obtained from σ -profiles, three parameters of the equation were estimated for each of 169 substances studied: the lattice cell volume (v^*) and two non-electrostatic parameters ($C_{0,NE}$ and $C_{1,NE}$). Experimental vapor pressures and saturated liquid volumes were used to estimate the parameters and the results were satisfactory, with good agreement with experimental data. The σ -MTC was also applied to predict the vapor-liquid equilibria of 97 systems at low pressure and slightly higher deviations were observed in the equation of state when compared to COSMO-SAC model. The equation of state was also used for the description of supercritical systems, for which the COSMO-SAC models cannot be directly applied. The σ -MTC successfully predict the experimental behavior of the studied systems, especially in systems with CO₂.

Sumário

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Símbolos	xvii
Lista de Abreviaturas	xx
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Uso de informações <i>ab initio</i>	1
1.3 Objetivos	3
2 Os modelos tipo COSMO	4
2.1 A metodologia COSMO	4
2.1.1 Modelo COSMO-RS	4
2.2 Modelo COSMO-SAC	6
2.2.1 Banco de dados	8
2.2.2 Aprimoramentos do modelo	9
2.2.3 Outras aplicações	12
2.3 Considerações finais	15
3 Equações de Estado	17
3.1 Equações de Estado Cúbicas	17
3.2 Teoria de van der Waals generalizada	19
3.3 Equação de estado TVWG	21
3.4 COSMO aplicado à Equações de Estado	23
3.5 Considerações finais	25
4 Metodologia	27
4.1 Implementação do COSMO-SAC	27
4.2 Compilação de bancos de dados	28

4.3	Dedução da equação de estado	30
4.4	Estimação de parâmetros	36
4.5	Métrica para analisar a capacidade preditiva de misturas	38
4.5.1	Cálculos de equilíbrio em condições de altas pressões	38
5	Resultados e Discussão	39
5.1	Estimação de parâmetros	39
5.1.1	Séries homólogas	52
5.2	Cálculos preditivos de misturas binárias	55
5.2.1	Sistemas isobáricos	55
5.2.2	Sistemas isotérmicos	65
5.2.3	Cálculos em altas pressões	80
5.3	Considerações Finais	85
6	Conclusões	87
6.1	Sugestões para trabalhos futuros	88
	Referências Bibliográficas	89
A	O potencial químico de segmentos do modelo COSMO-SAC	95
B	Mudança no cálculo das ligações de hidrogênio	99
B.1	Resultados	102
B.1.1	Sistemas apolar-apolar	103
B.1.2	Sistemas apolar-polar	105
B.1.3	Sistemas polar-polar	109
B.1.4	Sistemas imiscíveis	113
B.1.5	Sistemas com ácidos carboxílicos	114

Lista de Figuras

2.1	Perfil- σ do Clorofórmio disponibilizado por MULLINS <i>et al.</i> (2006), destacando as regiões doadora e aceptores de ligações de hidrogênio.	10
4.1	A interface gráfica gerada para exibição dos perfis- σ dos coeficiente de atividade para misturas binárias utilizando modelo COSMO-SAC (LIN e SANDLER, 2002)	28
4.2	Obtenção das propriedades do benzeno e da água disponíveis no Banco de Dados	29
4.3	Gráficos de pressão de vapor calculados com a equações de estado cúbicas utilizando programação orientada a objeto.	30
4.4	Perfil- σ do CO ₂	35
5.1	Correlação para a pressão de vapor de alguns compostos utilizando a σ -MTC.	51
5.2	Comparação entre o parâmetro v^* adimensional para as séries homólogas dos n-alcenos (●), 2-metil-alcenos (▲), 3-metil-alcenos (▶), cicloalcenos (+), 1-alcoóis (×), aldeídos (◆), cetonas (✱), éteres alifáticos (■), acetatos (▼) e ácido n-alifáticos(◄). A linha contínua representa a função $v^*/V_{vdW} = 0,0509 + 4,8587/V_{vdW}$	53
5.3	Comparação entre o parâmetro $C_{0,NE}$ adimensional para as séries homólogas dos n-alcenos (●), 2-metil-alcenos (▲), 3-metil-alcenos (▶), cicloalcenos (+), 1-alcoóis (×), aldeídos (◆), cetonas (✱), éteres alifáticos (■), acetatos (▼) e ácido n-alifáticos(◄). A linha contínua representa a função $-C_{0,NE}/RT_c = 0,7821 + 19,9825/V_{vdW}$	54
5.4	Comparação entre o parâmetro $C_{1,NE}/RT_c^3$ para as séries homólogas dos n-alcenos (●), 2-metil-alcenos (▲), 3-metil-alcenos (▶), cicloalcenos (+), 1-alcoóis (×), aldeídos (◆), cetonas (✱), éteres alifáticos (■), acetatos (▼) e ácido n-alifáticos(◄). A linha contínua representa a função $-C_{1,NE}/RT_c^3 = 0,0217$	54
5.5	Predição do ELV para o sistema benzeno/tolueno a 1,0132 bar	57
5.6	Predição do ELV para o sistema octano/etilbenzeno a 1,0132 bar	57

5.7	Predição do ELV para o sistema tetracloreto de carbono/benzeno a 1,0132 bar	58
5.8	Predição do ELV para o sistema benzeno/2-butanona a 3,0811 bar	59
5.9	Predição do ELV para o sistema ciclohexano/2-butanona a 1,0132 bar	59
5.10	Predição do ELV para o sistema tolueno/1,2-dicloroetano a 1,0132 bar	60
5.11	Predição do ELV para o sistema benzeno/2-propanol a 1,0132 bar	61
5.12	Predição do ELV para o sistema aldeído propiônico/acetona a 1,0132 bar	61
5.13	Predição do ELV para o sistema acetona/acetato de propila a 1,0132 bar	62
5.14	Predição do ELV para o sistema dietil éter/diclorometano a 0,99019 bar	62
5.15	Predição do ELV para o sistema dietil éter/clorofórmio a 0,99592 bar	63
5.16	Predição do ELV para o sistema água/metanol a 1,0132 bar	64
5.17	Predição do ELV para o sistema metanoato de terc-butila/ácido fórmico a 1,0132 bar	64
5.18	Predição do ELV para o sistema diclorometano/ácido acético a 1,0132 bar	65
5.19	Predição do ELV para o sistema heptano/etilbenzeno a 327,76 K	68
5.20	Predição do ELV para o sistema benzeno/ciclohexano a 313,15 K	68
5.21	Predição do ELV para o sistema metil-ciclopentano/benzeno a 313,14 K	69
5.22	Predição do ELV para o sistema ciclohexano/tolueno a 298,15 K	69
5.23	Predição do ELV para o sistema hexafluorobenzeno/ciclohexano a 303,15 K	70
5.24	Predição do ELV para o sistema heptano/tiofeno a 328,15 K	70
5.25	Predição do ELV para o sistema heptano/dietil cetona a 353,15 K	71
5.26	Predição do ELV para o sistema tolueno/nitrobenzeno a 373,15 K	72
5.27	Predição do ELV para o sistema heptano/cloreto de butila a 323,15 K	72
5.28	Predição do ELV para o sistema octano/piridina a 353,15 K	73
5.29	Predição do ELV para o sistema aldeído propiônico/2-butanona a 318,15 K	74
5.30	Predição do ELV para o sistema dietil éter/iodeto de metila a 308,15 K	74
5.31	Predição do ELV para o sistema acetona/clorofórmio a 308,15 K	75
5.32	Predição do ELV para o sistema furfural/etanol a 338,15 K	75
5.33	Predição do ELV para o sistema acetona/metanol a 328,15 K	76
5.34	Predição do ELV para o sistema etanol/2-metil-1-propanol a 333,15 K	77
5.35	Predição do ELV para o sistema dietilamina/etanol a 313,15 K	77
5.36	Predição do ELV para o sistema água/piridina a 362,98 K	78
5.37	Predição do ELV para o sistema tetracloreto de carbono/ácido acético a 293,15 K	79
5.38	Predição do ELV para o sistema clorobenzeno/ácido propiônico a 313,15 K	79
5.39	Predição do ELV supercrítico para o sistema metano/etano a 210 K (5.39a) e 230 K (5.39b). Dados experimentais retirados de WEI <i>et al.</i> (1995).	80

5.40	Predição do ELV supercrítico para o sistema CO ₂ /acetona a 308,15 K (5.40a) e 313,15K (5.40b). Dados experimentais retirados de ADRIAN e MAURER (1997).	81
5.41	Predição do ELV supercrítico para o sistema CO ₂ /etanol a 308,15 K. Dados experimentais retirados de CHANG <i>et al.</i> (1998).	82
5.42	Predição do ELV supercrítico para o sistema CO ₂ /acetonitrila a 318,45 K (5.42a) e 333,80 K (5.42b). Dados experimentais retirados de BENDALE e ENICK (1994).	83
5.43	Predição do ELV supercrítico para o sistema CO ₂ /ácido acético a 298,15 K (5.43a) and 348,15 K (5.43b). Dados experimentais retirados de JÓ-NASSON <i>et al.</i> (1998).	84
5.44	Predição do ELV supercrítico para o sistema água/dodecano a 633 K. Dados experimentais retirados de STEVENSON <i>et al.</i> (1994).	85
B.1	perfis- σ do benzeno.	99
B.2	perfis- σ da acetonitrila.	100
B.3	Efeito da variação no σ_{HB} para o sistema acetonitrila-benzeno	100
B.4	Proposta de modificação na função de probabilidade de ligações de hidrogênio.	102
B.5	Resultados para os sistemas contendo duas substâncias apolares	104
B.5	(<i>Continuação</i>) Resultados para os sistemas contendo duas substâncias apolares	105
B.6	Resultados para os sistemas contendo uma substância apolar e uma polar .	106
B.6	(<i>Continuação</i>) Resultados para os sistemas contendo uma substância apolar e uma polar	107
B.6	(<i>Continuação</i>) Resultados para os sistemas contendo uma substância apolar e uma polar	108
B.7	Resultados para os sistemas contendo uma substância polar e uma polar .	109
B.7	(<i>Continuação</i>) Resultados para os sistemas contendo uma substância polar e uma polar	110
B.7	(<i>Continuação</i>) Resultados para os sistemas contendo uma substância polar e uma polar	111
B.7	(<i>Continuação</i>) Resultados para os sistemas contendo uma substância polar e uma polar	112
B.8	Resultados para os sistemas contendo substâncias imiscíveis	113
B.8	(<i>Continuação</i>) Resultados para os sistemas contendo substâncias imiscíveis	114
B.9	Resultados para os sistemas contendo ácidos carboxílicos	114

Lista de Tabelas

2.1	Desvios absolutos médios logarítmicos.	14
5.1	Parâmetros e desvios percentuais para pressão de vapor e volume de líquido saturado obtidos pela equação de estado gerada e a equação de estado de Peng-Robinson para as 169 substâncias estudadas.	40
5.2	Probabilidades não nulas no perfil- σ de alguns alcanos de cadeia longa . .	52
5.3	Desvios na temperatura e na composição da fase vapor para os sistemas binários isobáricos em equilíbrio líquido-vapor	55
5.4	Desvios na pressão e na composição da fase vapor para os sistemas binários isotérmicos em equilíbrio líquido-vapor	65
B.1	Valores obtidos para os parâmetros com diferentes valores de área efetiva	103
B.2	Desvios obtidos para os modelos testados	103

Lista de Símbolos

A_i	Área total do componente i , p. 6
A_{eff}	Área efetiva, p. 6
C_{HB}	Constante de ligação de hidrogênio, p. 7
C_{NE}	Constante de interação não-eletrostática, p. 7
E_0	Energia interna configuracional, p. 20
E_{par}	Energia de pareamento, p. 7
N_0	Número de células vazias, p. 33
N_t	Número de mols total, p. 20
N_{av}	Número de Avogadro, p. 20
P	Pressão, p. 17
P_c	Pressão crítica, p. 18
Q^{comb}	Contribuição combinatorial para a função de partição, p. 31
Q^{int}	Função de partição interna, p. 31
Q^{res}	Contribuição residual para a função de partição, p. 31
T	Temperatura, p. 7
T_c	Temperatura crítica, p. 18
$U_{i,a,j,b}$	Energia relativa de interação entre o segmento a da molécula i e o segmento b da molécula j , p. 22
V	Volume, p. 17
V_f	Volume livre, p. 20
V_{vdW}	Volume de van der Waals, p. 37

$W_{i,a,j,b}$	Energia de interação entre o segmento b da molécula j com o segmento a da molécula i , p. 32
Z	Número de coordenação, p. 8
Z_c	Integral de configuração, p. 19
$\langle C_{NE} \rangle_i$	Energia de interação não eletrostática de um componente i puro, p. 36
$\langle C_{NE} \rangle_{i,j}$	Energia de interação não eletrostática entre um componente i e um componente j , p. 36
ΔW	Trabalho de pareamento de cargas, p. 7
$\Gamma(\sigma_i)$	coeficiente de atividade de um segmento σ_i , p. 7
Λ	Comprimento de onda de de Broglie, p. 19
\underline{N}	Vetor de número de mols, p. 20
$S_{i,a,j,b}$	Fração de área ocupada pelo segmento b da molécula j ao redor de segmentos a da molécula i , p. 32
$S_{i,a}$	Fração de área do segmento a da molécula i , p. 32
α'	Constante desemparelhamento de cargas, p. 7
ℓ_i	Parâmetro de não-linearidade, p. 8
γ_i	Coeficiente de atividade do segmento i , p. 7
μ	Potencial químico, p. 7
$v_{i,a}$	Fração de segmentos a na molécula i , p. 22
ϕ_i	Fração de volume, p. 8
σ	Densidade de carga superficial, p. 6
θ_i	Fração de área, p. 8
\tilde{v}	Volume reduzido, p. 21
h	Constante de Planck, p. 19
k	Constante de Boltzmann, p. 7
m	Massa, p. 19

n_s	Número total de segmentos da molécula, p. 21
$p(\sigma)$	Probabilidade de encontrar um segmento σ , p. 6
q_i	Parâmetro de área, p. 8
$q_e(T)$	Função de partição eletrônica, p. 19
$q_r(T)$	Função de partição rotacional, p. 19
$q_t(T)$	Função de partição translacional, p. 19
$q_v(T)$	Função de partição vibracional, p. 19
r_i	Parâmetro de volume, p. 8
v	Volume molar, p. 17
v^*	Volume molar de célula, p. 21
$v_{p,i}$	Volume de compactação do componente i , p. 22
x_i	Fração molar do componente i , p. 6
y_i	Fração molar do componente 1 na condição experimental i , p. 38
z	Fator de compressibilidade, p. 21
M	Número total de células em uma rede, p. 31
N	Número de mols, p. 20
Q	Função de partição canônica, p. 19
R	Constante universal dos gases, p. 8

Lista de Abreviaturas

COSMO	<i>Conductor-like Screening Model</i> , p. 2
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , p. 1
ELL	Equilíbrio líquido-líquido, p. 11
ELV	Equilíbrio líquido-vapor, p. 5
EoS	Equação de estado (<i>Equation of State</i>), p. 17
G^{exc}	Energia de Gibbs em excesso, p. 2
GVB	<i>Generalized Valence Bond</i> , p. 1
MCG	Método de contribuição de grupos, p. 5
MGR	Modelo de gás-reticulado, p. 23
MHV1	Regra de mistura de Huron-Vidal modificada, p. 24
PCM	<i>Polarizable Continuum Models</i> , p. 2
PR	Equação de estado de Peng-Robinson, p. 23
RS	<i>Real Solvent</i> , p. 2
SAC	<i>sSegment Activity Coefficient</i> , p. 2
SRK	Equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, p. 18
TVWG	Teoria de van der Waals Generalizada, p. 18
VDW	Regra de mistura de van der Waals, p. 24
VT-2005	Base de dados de perfis- σ Virginia Tech, p. 27
WS	Regra de mistura de Wong-Sandler, p. 24

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Na busca da descrição do comportamento termodinâmico de sistemas de engenharia química, vários modelos preditivos foram desenvolvidos. Destaca-se o modelo UNIFAC, um modelo de composição local baseado no modelo UNIQUAC, que utiliza o método da contribuição de grupos para obtenção do coeficiente de atividade de componentes em misturas líquidas. A ideia do método supracitado é descrever molécula a partir de pequenos grupos funcionais, favorecendo a preditividade do modelo, pois com um pequeno número de grupos, é possível estimar propriedades de uma infinidade de sistemas. Todavia, o UNIFAC, assim como outros modelos de energia de Gibbs em excesso (G^{exc}), são restritos para descrição de fases incompressíveis.

Outra classe de modelos termodinâmicos para descrição do equilíbrio de fases são equações de estado, dentre as quais se destacam as equações de estado cúbicas como Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong. Estas equações podem ser aplicadas para sistemas com um ou mais componentes, inclusive para fins de predição. Apesar dos modelos citados já serem consagrados, a busca por novos modelos é ainda almejada na literatura, em especial para inclusão de informações *ab initio* em tais modelos. Essa busca é realizada já que não há nenhum modelo capaz de descrever adequadamente todos os comportamentos observados experimentalmente.

1.2 Uso de informações *ab initio*

O termo *ab initio* vem do Latim e quer dizer “desde o início”. Em química quântica, o termo foi primeiramente utilizado por PARR *et al.* (1950) e seu significado está atrelado a métodos que não possuam, em suas equações, parâmetros empíricos ou semi-empíricos. Existem diferentes metodologias *ab initio*, como, por exemplo:

- Baseadas na teoria do orbital molecular - Hartree-Fock,

- Baseadas na teoria de banda de valência - *Generalized Valence Bond* (GVB),
- Baseadas no conceito de estrutura de banda eletrônica - *Density Functional Theory* (DFT).

Com o aumento da capacidade de computadores, o uso de cálculos quânticos em engenharia tem se tornado uma realidade. Citam-se como recentes aplicações a predição de constantes de equilíbrio químico, o cálculo do segundo coeficiente da equação virial, a modelagem e otimização de líquidos iônicos para aplicações industriais, entre outros (SANDLER, 2003).

Nas décadas de 70 e 80 surgiram os primeiros estudos para descrição do fenômeno da solvatação utilizando modelagem computacional e métodos *ab initio*, com um grande crescimento acontecendo nos anos 90. PLIEGRO JR. (2006) mostra que, entre as abordagens mais utilizadas recentemente, destacam-se modelos PCM (*Polarizable Continuum Models*), que foram abordados pelo autor, para descrição de termodinâmica de solvatação, que é um tema de interesse de diversas áreas ligadas à química. Esses modelos tratam o solvente como contínuo com constante dielétrica especificada e, embora eles sejam muito utilizados em química teórica, as aplicações para engenharia são escassas.

KLAMT e SCHÜÜRMAN (1993) propuseram uma nova abordagem baseada em modelos PCM para avaliar o efeito de blindagem em solventes. Esta abordagem recebeu o nome de COSMO (*Conductor-like Screening Model*) e, nela, fixa-se a constante dielétrica em infinito de modo que o contínuo é tratado como um condutor perfeito. Assim, obtém-se a distribuição de cargas de blindagem de uma molécula inserida neste meio. Posteriormente, estes resultados deram origem a novos modelos de energia de Gibbs em excesso preditivos, em especial aos modelos COSMO-RS (KLAMT, 1995) e COSMO-SAC (LIN e SANDLER, 2002), os quais utilizam os resultados da química quântica para calcular as interações intermoleculares dos componentes em fase líquida. A grande vantagem dos modelos tipo COSMO está na capacidade de predição partindo-se apenas de informações estruturais das moléculas, não tendo limitações para a descrição de isômeros, fato que ocorre em modelos baseados em contribuição de grupos de primeira ordem, como o UNIFAC. Ressalta-se que, para maioria dos isômeros, os dados experimentais não diferem significativamente de um componente para o outro, contudo para moléculas grandes, com mais de um grupo funcional, as diferenças podem ser significantes. Todavia, são insensíveis à variação de pressão, pois o volume em excesso é fixado em zero na gênese de tais modelos. Com isso, a aplicabilidade deste modelo se limita a fases incompressíveis.

Aplicações da metodologia COSMO para equações de estado são escassas na literatura. Citam-se os trabalhos de PANAYIOTOU (2003), LIN (2006), LEE e LIN (2007), HSIEH e LIN (2009a), HSIEH e LIN (2009b), HSIEH e LIN (2010) e STAUDT e SOARES (2012). LEE e LIN (2007), por exemplo, utilizaram os modelos de G^{exc} COSMO-

SAC (LIN e SANDLER, 2002) na regra de mistura de Wong-Sandler aplicada na equação de estado cúbica de Peng-Robinson. Já HSIEH e LIN (2008) aplicaram a abordagem da teoria de solvatação nas equações de estado, obtendo expressões que possibilitam o cálculo dos parâmetros das equações de estado. Ou seja, nos dois casos, as informações quânticas foram incorporadas indiretamente. Em contraste, aqui é proposta uma equação de estado que inclui as informações de cargas superficiais das moléculas em um condutor perfeito (cálculos COSMO) diretamente na equação de estado.

1.3 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal a geração de uma equação de estado preditiva, baseada em modelos de rede, que contemple o uso das informações obtidas de modelos tipo COSMO para calcular as interações entre os constituintes. Almeja-se, assim, conseguir uma forma de prever propriedades termodinâmicas de misturas partindo-se das estruturas moleculares e das propriedades termodinâmicas das substâncias puras presentes na mistura.

Para tanto, o presente documento está dividido em seis capítulos e dois apêndices. No Capítulo 2 é apresentado o estado da arte para os modelos COSMO, discutindo-se a inclusão das informações provenientes da química quântica e o uso em engenharia. São apresentados os modelos COSMO-RS e COSMO-SAC, dando um maior enfoque ao segundo, visto que este não apresenta nenhuma restrição ao uso. É apresentado no Capítulo 3 uma revisão da literatura para a geração de equações de estado, apresentando a teoria de van der Waals generalizada e a equação de estado TVWG (TAVARES, 1992). Ao final do capítulo são discutidos os trabalhos da literatura que incluem a metodologia COSMO aplicada a equações de estado. O Capítulo 4 apresenta a metodologia que foi utilizada neste trabalho: o uso de ferramentas computacionais para cálculos quânticos, a compilação do banco de dados, a geração da equação de estado bem como a estratégia de estimação de parâmetros e predição. Os resultados encontrados são apresentados e discutidos no Capítulo 5. Por fim, no Capítulo 6, apresentam-se as conclusões da tese e as sugestões para trabalhos futuros. Além disso, este documento conta com dois capítulos de apêndice. O Apêndice A mostra a dedução do coeficiente de atividade de segmentos, base do modelo COSMO-SAC (LIN e SANDLER, 2002). Já o Apêndice B apresenta os resultados de um estudo preliminar, no qual foi avaliada a mudança na descrição das ligações de hidrogênio no modelo COSMO-SAC, cujos resultados foram apresentados no International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT).

Capítulo 2

Os modelos tipo COSMO

O presente capítulo visa apresentar a revisão da literatura a respeito dos modelos tipo COSMO. Também almeja-se discutir os principais trabalhos da literatura sobre modelos de energia de Gibbs em excesso que utilizam a modelagem COSMO.

2.1 A metodologia COSMO

KLAMT e SCHÜÜRMAN (1993) publicaram um artigo no qual visavam a descrição do efeito de blindagem de moléculas em solventes. Os autores desenvolveram o *Conductor-like Screening Model* (COSMO), obtendo expressões explícitas para a energia de blindagem e seu gradiente. Este modelo foi gerado via abordagem de modelos contínuos de solvente, como o PCM. Contudo, o meio foi considerado como um condutor perfeito e, partindo-se apenas das distribuições de densidades de cargas superficiais, que foram obtidas utilizando-se um *software* para cálculos quânticos semi-empíricos chamado MOPAC, foram calculados o calor de formação e a entalpia de hidratação de alguns compostos. Os resultados mostraram que a metodologia COSMO apresentou muita acurácia para predição destas propriedades. No artigo mencionado, a metodologia de cálculo das cargas é descrita detalhadamente.

2.1.1 Modelo COSMO-RS

KLAMT (1995), partindo do questionamento de por que modelos contínuos conseguem representar bem os efeitos de solubilização de compostos em água e outros solventes, estendeu a abordagem COSMO de maneira que ela fosse utilizada para predição de propriedades termodinâmicas de misturas líquidas gerando o modelo que recebeu a alcunha de COSMO-RS (*Conductor-like Screening Model for Real Solvents*). O autor sugeriu que a resposta da questão levantada pode ser obtida através de um experimento virtual, descrito abaixo:

- Ao ser colocada em um condutor perfeito, uma molécula fica blindada.

- Estando blindada, pode-se mover esta molécula no meio sem que haja variação na energia.
- Portanto, é possível parear as moléculas de um solvente ao redor de um soluto compensando as cargas superficiais.
- Se o solvente puder oferecer densidade de carga superficial oposta para toda a área do soluto, então ele é apto a blindar a molécula tão bem quanto um condutor perfeito.

Com isso, usando o perfil- σ , uma distribuição de probabilidade de densidade de cargas de uma molécula blindada por um condutor perfeito, obtidas pela metodologia gerada por KLAMT e SCHÜÜRMAN (1993), o autor desenvolveu seu modelo via termodinâmica estatística chegando em uma expressão que foi utilizada para predições de pressão de vapor, coeficientes de partição octanol-água e tensões superficiais. Os resultados obtidos foram considerados bons qualitativamente, embora quantitativamente ainda apresentassem desvios significativos em alguns casos. Os autores concluíram o trabalho sugerindo potenciais melhorias para o modelo e destacando a possível aplicação da metodologia para predição de propriedades físico-químicas.

KLAMT *et al.* (1998) refinaram o modelo COSMO-RS citado, estimando parâmetros a partir de 642 dados experimentais de uma variedade de propriedades: ΔG de hidratação, pressão de vapor e os coeficientes de partição de octanol-água, benzeno-água, hexano-água e éter dietílico-água. Cobrindo uma faixa abrangente de moléculas polares e apolares, os autores obtiveram como raiz quadrada do desvio quadrático médio igual a 0,4 kcal/mol para potenciais químicos. Os autores utilizaram cálculos tipo DFT do programa DMol (DELLEY, 1990) obtendo, assim, resultados mais precisos para os perfis- σ das moléculas. Cabe ressaltar que o modelo possui poucos parâmetros, sendo oito parâmetros globais e dois parâmetros para cada átomo presente nos sistemas em estudo.

KLAMT e ECKERT (2000) discutiram o COSMO-RS com uma visão voltada para engenharia química, comparando a eficiência deste modelo com modelos baseados no método de contribuição de grupos (MCG), mais precisamente os modelos UNIFAC. Além disso, no artigo foram discutidas as representações de alguns solventes pelo modelo COSMO-RS e a capacidade de predição do modelo para descrição do equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas binárias. Cabe destacar que os compostos testados incluíram átomos como F, Br, S e I, que não haviam sido reportados anteriormente. Ao final do trabalho, os autores comparam as vantagens e desvantagens do COSMO-RS em comparação com modelos gerados via MCG. Os autores destacaram como vantagens dos modelos UNIFAC o tempo já investido no seu desenvolvimento, a rigorosa parametrização que utilizou dezenas de milhares de dados experimentais e o baixo custo computacional. Já para o modelo COSMO-RS, os autores destacam que, embora a geração dos perfis seja uma etapa computacionalmente onerosa, uma vez que o perfil- σ de uma molécula foi gerado,

não é necessário realizar esta etapa novamente. Com isso, excluída a etapa de geração de perfis, o tempo computacional exigido pelo COSMO-RS é maior, todavia próximo ao do UNIFAC. Ademais, a capacidade de tratar com mais acurácia interações intramoleculares é também um ganho deste modelo, visto que nos modelos que utilizam o MCG as interações entre grupos funcionais são fixas. Além disso, este modelo consegue distinguir a maior parte dos isômeros, o que é uma inabilidade natural dos MCG. Outrossim, o COSMO-RS é modelo preditivo por primeiros princípios, destacado pelos autores como principal vantagem, visto que são necessárias apenas informações específicas de átomos para realizar cálculos preditivos de uma nova molécula evitando a restrição encontrada no MCG que só descreve moléculas cujos grupos funcionais estão disponíveis.

Mesmo com o relativo sucesso do modelo COSMO-RS, o mesmo não foi detalhadamente estudado no presente trabalho, visto que tornou-se uma ferramenta comercial. O seu principal desenvolvedor, Andreas Klamt, seguiu aprimorando estas abordagens e estudos destes modelos podem ser encontrados na literatura.

2.2 Modelo COSMO-SAC

LIN e SANDLER (2002) desenvolveram o modelo COSMO-SAC (*Conductor-like Screening Model - Segment Activity Coefficient*), baseado no modelo COSMO-RS. Nesse modelo, as moléculas são vistas como agregados de segmentos com mesma área efetiva (A_{eff}), com valor de $7,5\text{Å}^2$, contudo com densidades de cargas de blindagens (σ) diferentes, que variam entre $-0,025$ e $0,025\text{ e/Å}^2$. Este intervalo foi particionado em 51 divisões de modo que o modelo tratou os perfis- σ com densidades de cargas discretas e não mais contínuas. A partir do cálculo COSMO efetuado de maneira similar ao proposto por KLAMT e ECKERT (2000), utilizando a mesma regra de mistura para definição da distribuição de densidade de cargas na mistura, obtém-se:

$$p_S(\sigma) = \frac{\sum_i x_i n_i p_i(\sigma)}{\sum_i x_i n_i} = \frac{\sum_i x_i A_i p_i(\sigma)}{\sum_i x_i A_i} \quad (2.1)$$

em que o subscrito S refere-se à solução, i aos componentes de mistura, x_i é a fração molar do componente i na solução S , $p(\sigma)$ é a probabilidade de encontrar um segmento com densidade de carga σ , A_i é a área total do componente i e n_i é dado por A_i/A_{eff} . Os autores deduziram, via termodinâmica estatística¹, o potencial químico de um segmento com densidade de carga σ em uma solução S , chegando à expressão:

$$\mu_S(\sigma_i) = -kT \ln \left\{ \sum_j \exp \left[\frac{-E_{par}(\sigma_i, \sigma_j) + \mu_S(\sigma_j)}{kT} \right] \right\} + kT \ln p_S(\sigma_i)$$

¹Esta dedução é encontrada no Apêndice A

sendo $E_{par}(\sigma_i, \sigma_j)$ a energia de pareamento, que é dada por:

$$E_{par}(\sigma_i, \sigma_j) = \frac{\alpha'}{2}(\sigma_i + \sigma_j)^2 + C_{HB} \max[0, \sigma_a - \sigma_{HB}] \min[0, \sigma_d + \sigma_{HB}] + C_{NE} \quad (2.2)$$

na qual cada parcela se refere, respectivamente, às energias de desemparelhamento de cargas, de ligação de hidrogênio e não-eletrostática, α' é a constante desemparelhamento de cargas, dada por $\alpha' = 0,64 \times 0,3 \times A_{eff}^{3/2}/\epsilon_0$, sendo $\epsilon_0 = 2,395 \times 10^{-4}(e^2 mol)/(kcal \text{ \AA})$ a constante dielétrica no vácuo, C_{HB} é a constante de ligação de hidrogênio definida como $85.580 \text{ kcal/mol \AA}^4/e^2$, C_{NE} é a constante não-eletrostática, os índices a, d são acceptor de ligação de hidrogênio, doador de ligação de hidrogênio, ou seja, σ_a e σ_d são, respectivamente, o maior e o menor valor entre σ_i e σ_j e σ_{HB} é a densidade de carga limite, em módulo, para formação de ligação de hidrogênio, cujo valor obtido após estimação foi de $0,0084 e/\text{\AA}^2$. Destaca-se que a segunda parcela é não nula se os segmentos formarem ligações de hidrogênio, ou seja, apenas se $\sigma_a > \sigma_{HB}$ e $\sigma_d < -\sigma_{HB}$. Vale ressaltar que a constante C_{NE} não tem seu valor definido no modelo, visto que ela acaba sendo cancelada ao se considerar como referência um fluido com segmentos descarregados, ou seja, fluido onde todos os segmentos possuem densidade de carga nula.

A partir disto, os autores propuseram o conceito de coeficiente de atividade de segmentos (Γ), pela expressão $\ln[p_S(\sigma_i)\Gamma(\sigma_i)] = (\mu_S(\sigma_i) - \mu_0(0))/kT$, na qual $\mu_0(0) = (1/2)E_{par}(0,0)$, chegando-se a:

$$\ln \Gamma(\sigma_i) = -\ln \left\{ \sum_j p(\sigma_j)\Gamma(\sigma_j) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_i, \sigma_j)}{kT} \right] \right\} \quad (2.3)$$

na qual, $\Delta W(\sigma_i, \sigma_j) = E_{par}(\sigma_i, \sigma_j) - E_{par}(0,0)$, é o trabalho realizado para obtenção de um par de segmentos com densidades de carga σ_i e σ_j partindo-se de um par neutro.

A partir da definição do coeficiente de atividade de segmentos, utilizando os conceitos da teoria de solvatação de BEN-NAIM (1987), os autores chegaram na seguinte expressão para o coeficiente de atividade de um componente i em uma solução S :

$$\ln \gamma_i = n_i \sum_j p_i(\sigma_j) [\ln \Gamma_S(\sigma_j) - \ln \Gamma_i(\sigma_j)] + \ln \gamma_i^{SG} \quad (2.4)$$

cuja segunda parcela refere-se ao termo entrópico dado pelo modelo de Staverman-Guggenheim (LIN e SANDLER, 2002):

$$\ln \gamma_i^{SG} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_j \quad (2.5)$$

com:

$$\begin{aligned}\theta_i &= x_i q_i / (\sum x_j q_j) \\ \phi_i &= x_i r_i / (\sum x_j r_j) \\ \ell_i &= \frac{Z}{2} [(r_i - q_i)(r_i - 1)]\end{aligned}$$

nas quais r_i e q_i são os parâmetros de volume e área, respectivamente, e Z é o número de coordenação da rede, normalmente fixado em 10.

O modelo de Staverman-Guggenheim é o mesmo utilizado no modelo UNIFAC, contudo os parâmetros r e q são obtidos a partir da área e do volume obtidos pelo cálculo quântico normalizados, respectivamente, por um fator de área ($79,53\text{\AA}^2$) e volume ($66,69\text{\AA}^3$). Ressalta-se que a normalização do volume é desnecessária, como discutido por SOARES e GERBER (2013).

Os autores estimaram dois parâmetros (A_{eff} e C_{HB}), mantendo os raios atômicos e demais parâmetros similares aos obtidos por KLAMT e ECKERT (2000), via método dos mínimos quadrados. Inicialmente a área efetiva (A_{eff}) foi estimada a partir de 918 dados de ELV para 70 sistemas binários não associativos obtendo um desvio quadrático médio de 0,07 para G^{exc}/RT . Posteriormente um conjunto de 102 sistemas binários, totalizando 1526 pontos experimentais, foi utilizado para estimar C_{HB} de maneira que o desvio encontrado foi de 0,08. Relataram-se os altos desvios encontrados para representação de misturas contendo clorofórmio. Segundo os autores, os desvios são dados por uma contabilização errônea das ligações de hidrogênio. A capacidade preditiva do modelo foi comparada com os modelos UNIFAC e UNIFAC modificado (GMEHLING *et al.*, 1993), de maneira que os desvios médios absolutos para composição foram de 0,035 para o COSMO-SAC, 0,011 para o UNIFAC e 0,008 para o UNIFAC modificado, e os desvios absolutos médios percentuais para a pressão foram 9,04%, 2,43% e 1,64%, respectivamente. Embora os desvios encontrados para o modelo COSMO-SAC tenham sido superiores, os autores destacaram o reduzido número de parâmetros utilizados pelo modelo, número muito menor do que os necessários para predição nos modelos UNIFAC (168 para o modelo original e 612 para o modelo modificado). Cabe ressaltar que no LIN e SANDLER (2002) os autores ainda demonstraram que o modelo COSMO-RS não obedece às relações de Gibbs-Duhem, sendo termodinamicamente inconsistente. Posteriormente, demonstrou-se que esta inconsistência não era tão impactante na aplicação do modelo em problemas de engenharia.

2.2.1 Banco de dados

Em sua dissertação de mestrado, OLDLAND (2004) construiu um banco de dados de perfis- σ . Os cálculos quanto-mecânicos foram realizados com o *software* DMol. O

autor usou como base o modelo COSMO-SAC de LIN e SANDLER (2002) modificando a estrutura matemática do modelo para melhor eficiência computacional. Todavia estas mudanças não alteravam o resultado das predições. Foi estudado, também, como mudanças de conformação das moléculas alteraram o perfil- σ . Essas mudanças são caracterizadas por diferentes mínimos encontrados na busca por conformações estáveis. Os resultados destes testes mostraram que essas alterações não tiveram impacto significativo na predição. MULLINS *et al.* (2006) publicaram um artigo com resultados de OLDLAND (2004), disponibilizando na internet o banco de dados de perfis- σ , que recebeu a nomenclatura VT-2005. O banco de dados VT-2005 conta com 1432 compostos e foi largamente utilizado no presente trabalho. Vale ressaltar que algumas rotinas em FORTRAN foram, também, disponibilizadas. Posteriormente, MULLINS *et al.* (2008) criaram um novo banco de dados de perfis- σ (VT-2006) que abrange solutos farmacêuticos. Estes bancos de dados podem ser encontrados no site: <http://www.design.che.vt.edu/VT-Databases.html>

2.2.2 Aprimoramentos do modelo

Dando continuidade ao trabalho anterior, LIN *et al.* (2004) estenderam o modelo COSMO-SAC para predição de pressões de vapor e entalpias de vaporização. Para tanto, foram considerados três termos: o eletrostático, que foi obtido pelos cálculos quântomecânicos utilizando COSMO; o termo de cavidade, que foi calculado pela teoria de perturbação para esferas rígidas, e o dispersivo, obtido via potencial de campo médio. Os autores propuseram separar o perfil- σ em duas partes: um perfil- σ gerado a partir de átomos de oxigênio, flúor e nitrogênio além dos átomos de hidrogênios ligados a esses átomos, designado como $p^{HB}(\sigma^{hb})$ e o outro perfil- σ gerado pelos átomos restantes, $p^{nHB}(\sigma^{nhb})$. Com isso, o termo de corte para formação de ligação de hidrogênio foi abandonado e o trabalho ΔW foi modificado, dando lugar à expressão:

$$\Delta W(\sigma_i^t, \sigma_j^s) = \frac{\alpha'}{2}(\sigma_i^t + \sigma_j^s)^2 + C_{HB}(\sigma_i^t, \sigma_j^s)(\sigma_i^t - \sigma_j^s)^2, \quad \text{com } t \text{ e } s \in \{nhb, hb\} \quad (2.6)$$

e a função C_{HB} :

$$C_{HB}(\sigma_i^t, \sigma_j^s) = \begin{cases} C_{HB}, & \text{se } s = t = hb \text{ e } \sigma_i^t \cdot \sigma_j^s < 0 \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (2.7)$$

na qual hb se refere a segmentos que formam ligações de hidrogênio. Essas mudanças foram motivadas devido ao alto erro de predição encontrado em compostos clorados que acabam computando erroneamente a presença de ligações de hidrogênio. O caso é bem destacado para o clorofórmio. A Figura 2.1 mostra o perfil- σ para este composto. Nesta figura, HB refere-se a ligação de hidrogênio. A presença de segmentos com densidade

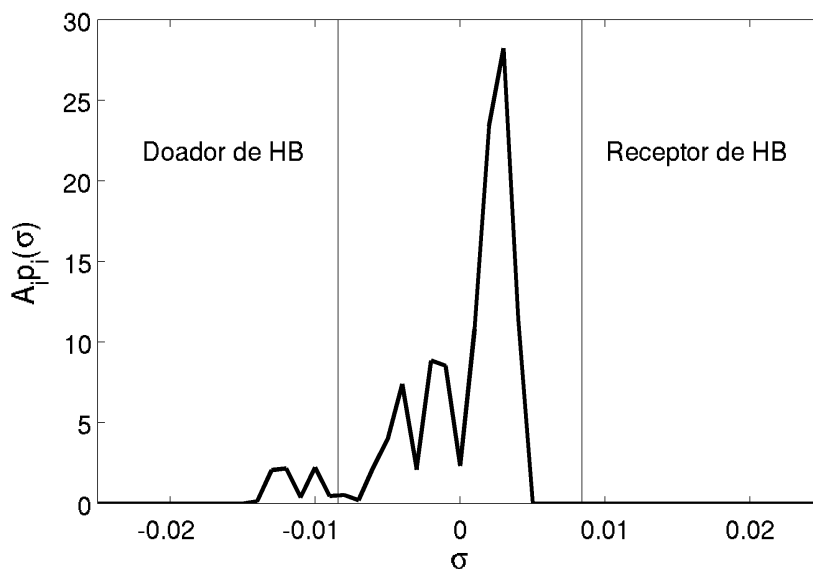


Figura 2.1: Perfil- σ do Clorofórmio disponibilizado por MULLINS *et al.* (2006), destacando as regiões doadora e aceptores de ligações de hidrogênio.

de carga positiva nesta distribuição leva em consideração que estes componentes realizam ligações de hidrogênio, mais especificamente, que o clorofórmio pode se unir a átomos de N, F, O, etc, formando ligações de hidrogênio. Foram obtidos desvio relativo médio percentual de 76% para a pressão de vapor, desvio absoluto médio de 4,81 kJ/mol para entalpia de vaporização e erro médio de 16K na temperatura de ebulição. O modelo desenvolvido recebeu, posteriormente, o nome de COSMO-SAC-BP (*Boiling Point*).

WANG *et al.* (2005) testaram o efeito de diferentes conformações de dois compostos (1-hexanol e 2-metoxi-etanol) na predição da pressão de vapor na temperatura normal de ebulição e do equilíbrio líquido-vapor (ELV). Os autores notaram que para o 1-hexanol, as mudanças na conformação quase não alteraram a distribuição de cargas e o modelo reportou resultados similares nos testes preditivos. Já para a outra molécula, diferenças significativas no perfil foram encontradas para a pressão de vapor. Os autores relataram que há uma forte relação entre a propriedade e a conformação escolhida, todavia para o equilíbrio de fases em sistemas binários não foram observadas diferenças significativas com a mudança na estrutura.

WANG *et al.* (2006) estenderam o estudo de LIN *et al.* (2004) de maneira a testar o modelo COSMO-SAC-BP para moléculas maiores e mais complexas, que incluíram poluentes, herbicidas, inseticidas e fármacos. O desvio absoluto médio para a temperatura de ebulição foi de 17,8 K, o que resulta em 3,7%, valor muito próximo ao relatado no estudo anterior. Os autores destacaram que o maior ganho desse novo trabalho foi a predição da temperatura normal de ebulição de 10 pesticidas para os quais não estão disponíveis dados experimentais na literatura.

WANG *et al.* (2007) modificaram a descrição do COSMO-SAC de LIN *et al.* (2004) buscando melhoria do modelo. Os autores realizaram duas modificações no modelo. A primeira foi realizada na correção das cargas resultantes dos cálculos via DFT, de maneira que foi corrigida uma inconsistência anterior que surgia devido a diferenças entre o raio efetivo utilizado e o obtido quando se considera que os segmentos padrões são esféricos. Além da alteração da área efetiva de segmentos, que teve seu valor reduzido para $7,25 \text{ \AA}^2$, mantendo-se a consistência com o raio efetivo. A segunda modificação foi na geração dos perfis- σ proposta por LIN *et al.* (2004), de modo que a contribuição dos átomos que realizam ligações de hidrogênio para o perfil de ligações de hidrogênio foi ponderada por uma função (P^{hb}), dada por:

$$P^{HB}(\sigma) = 1 - \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2\sigma_0}\right) \quad (2.8)$$

Para a qual, o valor de σ_0 foi fixado em $7 \times 10^{-3} e/\text{\AA}^2$. Este valor foi obtido através do procedimento chamado largura do pico à meia altura, considerando o parâmetro σ_{HB} obtido no COSMO-SAC original como fator para calcular σ_0 de modo que (WANG *et al.*, 2007):

$$\sigma_0 = 2\sigma_{HB}/2,355 \quad (2.9)$$

O modelo foi testado para a predição de propriedades de componentes puros e o ELV binário e ternário. O desvio total na pressão de vapor encontrado foi aproximadamente 63%; para a temperatura normal de ebulição, o desvio ficou próximo de 20K. O desvio médio global em composições de fase vapor foi de 2,14% e o desvio na pressão total reportado foi de 6,03%.

HSIEH *et al.* (2010) modificaram o modelo de WANG *et al.* (2007), incluindo uma dependência de temperatura no parâmetro de interação eletrostática C_{ES} (também chamado de α' no trabalho original):

$$C_{ES} = A_{ES} + \frac{B_{ES}}{T^2} \quad (2.10)$$

Os autores afirmaram que a inclusão dessa dependência acabou melhorando a descrição do equilíbrio líquido-líquido (ELL). Além dessa modificação, os autores estenderam a separação dos perfis dos componentes. Ao invés de apenas separar os átomos que formam ligações de hidrogênio, agrupando-os em um único perfil, os autores passaram a diferenciar os perfis de formadores de ligação de hidrogênio em duas contribuições: p^{OH} , que contabiliza apenas as hidroxilas e p^{OT} , que contabiliza os outros grupos que formam ligações de hidrogênio. Assim:

$$p^{HB}(\sigma) = p^{OH}(\sigma) + p^{OT}(\sigma) = \frac{A_i^{OH}(\sigma)}{A_i} P^{HB}(\sigma) + \frac{A_i^{OT}(\sigma)}{A_i} P^{HB}(\sigma) \quad (2.11)$$

na qual P^{HB} foi dado pela Equação 2.8, A_i^{OH} é a área da molécula i na qual há hidroxilas,

A_i^{OT} é a área da molécula i na qual há outro grupos formadores de ligações de hidrogênio.

Com isso, a constante C_{HB} passou a ter quatro valores distintos:

$$C_{HB}(\sigma_i^t, \sigma_j^s) = \begin{cases} C_{OH-OH}, & \text{se } s = t = OH & \text{e } \sigma_i^t \cdot \sigma_j^s < 0 \\ C_{OT-OT}, & \text{se } s = t = OT & \text{e } \sigma_i^t \cdot \sigma_j^s < 0 \\ C_{OH-OT}, & \text{se } s = OH, t = OT & \text{e } \sigma_i^t \cdot \sigma_j^s < 0 \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (2.12)$$

Os autores então estimaram 5 parâmetros (A_{ES} , B_{ES} , C_{OH-OH} , C_{OT-OT} e C_{OH-OT}) utilizando dados de ELL provenientes do banco de dados DECHEMA. Cabe destacar que os autores utilizaram a base de dados VT-2005. A média do erro quadrático médio para predição do equilíbrio líquido-líquido encontrado foi de 0,1047 enquanto o COSMO-SAC original foi de 0,1446, para o UNIFAC-LLE foi de 0,1161 e para o UNIFAC modificado 0,1048. Os autores reportaram também que a predição do ELV também melhorou, tendo sido reportados médias dos desvios médios de 6,54% para a pressão total e 2,57% para a composição da fase vapor.

2.2.3 Outras aplicações

Recentemente o COSMO-SAC foi modificado para que pudesse modelar sistemas com eletrólitos. Curiosamente, dois trabalhos diferentes surgiram em um curto espaço de tempo, buscando estender o COSMO-SAC para tais sistemas. Ambos os trabalhos tiveram abordagens substancialmente diferentes. Em um deles, HSIEH e LIN (2011) uniram o modelo de Pitzer-Debye-Hückel ao modelo COSMO-SAC modificado de LIN *et al.* (2004), gerando assim um modelo preditivo que foi capaz de predizer o coeficiente de atividade médio, o coeficiente osmótico e a pressão de vapor de soluções aquosas que continham eletrólitos totalmente dissociados. O perfil- σ foi dividido em quatro contribuições: eletrostática, a de ligação de hidrogênio, a contribuição por íons isolados (como Na^+ e Cl^-) e a contribuição por moléculas carregadas (como NH_4^+ e NO_3^-). Desta forma, o número de tipos de interações possíveis levou o número de parâmetros de interação para o cálculo do ΔW para 13. A justificativa dada pelos autores para essa separação é baseada nas interações entre, por exemplo, água-ânion e água-cátion. No trabalho os autores consideram que o perfil- σ de um íon monoatômico é uma função delta centrada numa densidade de carga $\sigma = z_i e / 4\pi R_i^2$, sendo z_i a carga do íon, e a carga do elétron e R_i o raio do íon. O desempenho do modelo foi comparado com a equação de estado para eletrólitos e-PC-SAFT, de maneira que o desvio percentual médio relativo para o coeficiente de atividade médio iônico foi de 9.76% para o modelo desenvolvido e 9.12% para e-PC-SAFT.

WANG *et al.* (2011) utilizaram uma estratégia bem diferente da proposta por HSIEH e LIN (2011). Os autores utilizaram perfis- σ dos eletrólitos não dissociados, gerados através de cálculos DFT. Para isso, os autores avaliaram, inicialmente, o efeito da distância

entre os centros de cargas dos íons no eletrólito. Este estudo mostrou que as densidade de cargas superficiais aumentam fortemente à medida que esta distância aumenta. Pode-se atribuir isso ao efeito de polarização do meio. Para o desenvolvimento do modelo, os autores acoplaram ao modelo COSMO-SAC o modelo Pitzer-Debye-Hückel simétrico estendido. Os perfis foram divididos em perfis moleculares e iônicos. O ΔW foi calculado em separado para os tipos de interações possíveis. Todavia, a estrutura matemática utilizada foi a mesma do modelo COSMO-SAC original. Os autores reportaram que os resultados obtidos tiveram boa concordância qualitativa com os dados experimentais.

O COSMO-SAC também foi utilizado para predição de coeficiente de atividade à diluição infinita, como no trabalho de GERBER e SOARES (2010). Nesse trabalho, os autores compararam a capacidade preditiva de três versões do COSMO-SAC com o UNIFAC modificado (com os parâmetros disponibilizados por HORSTMANN *et al.* (2005)). Uma das versões de modelo COSMO-SAC utilizadas foi a original, proposta por LIN e SANDLER (2002). Uma outra versão, nomeada COSMO-SAC-D, foi desenvolvida através da modificação da inclusão de um parâmetro empírico β ao modelo original:

$$\ln \gamma_i = \frac{\beta \left(\Delta G_{i/S}^{*,res} - \Delta G_{i/i}^{*,res} \right)}{RT} + \ln \gamma_{i/S}^{SG} \quad (2.13)$$

sendo:

$$\frac{\Delta G_{i/S}^{*,res}}{RT} = n_i \sum_m p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_s(\sigma_m) \quad (2.14)$$

Com isso, os autores estimaram 4 parâmetros para esta segunda versão, sendo esses o parâmetro empírico β , a constante de ligação de hidrogênio C_{HB} , o valor de *cut-off* para a ligação de hidrogênio σ_{HB} e o parâmetro de normalização de área q_{norm} . Para estas duas versões os autores utilizaram os perfis- σ do banco de dados VT-2005. Uma terceira versão do modelo COSMO-SAC também foi testada. Nela os autores seguiram o desenvolvimento matemático similar ao da versão anterior, inclusive na seleção dos parâmetros que foram estimados. A diferença nesta versão foi que os perfis- σ foram gerados através do *software* MOPAC. Esta última versão foi chamada de COSMO-SAC-M. Os autores justificaram o uso do MOPAC devido ao baixo tempo computacional necessário para efetuar os cálculos COSMO, quando comparados com outros pacotes computacionais. Todavia, este ganho é devido à modelagem semi-empírica que é empregada no programa. Os autores também incluíram no trabalho um exemplo de arquivo de entrada para o cálculo COSMO via MOPAC. A estimação de parâmetros indicou que a inclusão do parâmetro empírico, cujo valor obtido nas estimações ficou superior a 1, reduziu os valores das constantes C_{HB} e σ_{HB} e esta dependência ficou bem caracterizada, visto que pode ser observada uma tendência com o aumento de β . Estes resultados indicam que tais parâmetros acabaram perdendo o significado físico e podem estar correlacionados. Os autores reportaram desvios absolutos médios logarítmicos mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Desvios absolutos médios logarítmicos.

	não aquosos	aquosos
UNIFAC	0.28	1.47
COSMO-SAC	0.59	2.05
COSMO-SAC-D	0.56	1.29
COSMO-SAC-M	0.48	0.81

GERBER e SOARES (2011) estudaram o efeito da variação de diferentes parâmetros do COSMO-SAC, desde os utilizados no cálculo quanto-mecânico até parâmetros do modelo de energia de Gibbs em excesso. Todavia, enfatiza-se que o *software* MOPAC foi utilizado para esta avaliação. Inicialmente, diversos métodos semi-empíricos foram testados para geração do perfil- σ . Também foi verificado o efeito dos raios atômicos efetivos. Posteriormente, os parâmetros das contribuições residual e combinatorial do modelo COSMO-SAC foram re-estimados e os autores reportaram que não houve mudança significativa nestes valores. Esse novo modelo teve seu desempenho comparado com o desempenho do modelo UNIFAC Dortmund, sendo observado um desempenho superior ao modelo de contribuição de grupos.

SOARES e GERBER (2013) utilizaram o conceito de contribuição de grupos para desenvolver um modelo que utiliza a abordagem COSMO-SAC. Este novo modelo recebeu o nome F-SAC *Functional-Segment Activity Coefficient*. Nele, as moléculas são descritas por grupos funcionais de maneira similar ao UNIFAC, todavia para o cálculo da contribuição residual foi utilizado o modelo COSMO-SAC original de LIN e SANDLER (2002). Foram definidos 21 grupos e 43 subgrupos, além dos parâmetros de cada um deles. Cada subgrupo teve parâmetro de área Q_k estimado. Para a geração do perfil- σ dos grupos funcionais, os autores não utilizaram a metodologia COSMO, descrevendo estes perfis através de três parâmetros: o parâmetro de área de segmentos de carga positiva Q_k^+ , de carga negativa Q_k^- e a densidade de carga positiva σ_k^+ . A área dos segmentos neutros Q_k^0 foi obtida por: $Q_k^0 = Q_k - Q_k^+ - Q_k^-$. Já a densidade de carga dos segmentos negativos, σ_k^- , foi obtida através da consideração da eletroneutralidade das moléculas. Cabe ressaltar que alguns parâmetros de área receberam valores negativos, o que foi justificado pelos autores como aceitado, visto que trabalhos semelhantes na literatura reportaram o mesmo comportamento. O modelo F-SAC teve seus parâmetros ajustados com dados de coeficientes de atividade à diluição infinita e, posteriormente, foi comparado com os modelos UNIFAC Dortmund e COSMO-SAC, obtendo melhores previsões para estas propriedades. Foi testada também a previsão do ELV, na qual o F-SAC e o UNIFAC tiveram desempenhos similares, com ligeira vantagem para o modelo proposto, enquanto o COSMO-SAC apresentou desvios consideráveis.

SOARES *et al.* (2013) estenderam o trabalho de SOARES e GERBER (2013), consi-

derando agora a formação de ligações de hidrogênio que havia sido ignorada no primeiro trabalho. Para tanto, os autores mantiveram a geração do perfil- σ similar ao trabalho anterior, contabilizando o número de sítios de doadores e receptores de ligação de hidrogênio. Para cada um desses sítios, foi assumido a mesma área de contato utilizada no trabalho (3,6 Å²). Para o cálculo da contribuição das ligações de hidrogênio no ΔW , foram estimados as energias dos pares possíveis. O modelo foi testado para predição de coeficiente de atividade à diluição infinita, ELV e ELL. O desempenho médio obtido pelo F-SAC foi ligeiramente superior ao do UNIFAC Dortmund.

2.3 Considerações finais

O presente capítulo apresentou uma revisão da literatura a respeito dos modelos baseados no COSMO-SAC, especialmente dos modelos de energia de Gibbs em excesso. Foi discutido o trabalho de KLAMT e SCHÜÜRMAN (1993) que desenvolveu a metodologia *conductor-like screening model*, baseada em modelos PCM, pela qual foi possível calcular os efeitos de blindagem de moléculas em solventes. Esta metodologia acabou servindo como base para o desenvolvimento do modelo de G^{exc} COSMO-RS. Este modelo tornou-se comercial o que desencorajou seu uso em projetos acadêmicos. Também foi apresentado um outro modelo de energia de Gibbs em excesso, o COSMO-SAC (LIN e SANDLER, 2002), além dos trabalhos que refinaram esse modelo. Esses modelos ainda possuem desvios mais elevados, para alguns sistemas, do que outros modelos utilizados na literatura como, por exemplo, o UNIFAC. Entretanto, há um grande potencial para melhoria destes modelos, visto que utilizam uma base teórica mais rigorosa para descrição das interações intermoleculares. Dentre as modificações realizadas na literatura, pode-se perceber uma tendência ao aumento do número de parâmetros do modelo, pela diferenciação dos comportamentos de ligações de hidrogênio e pela consideração da dependência com a temperatura. Acredita-se que este procedimento, embora válido, deve ser feito com parcimônia, visto que a inclusão indiscriminada de parâmetros pode restringir a capacidade preditiva de modelos, gerando parâmetros correlacionados que podem não ter significado estatístico. Vale ressaltar que a geração de perfis é uma etapa onerosa, sendo difícil a obtenção destas propriedades para moléculas com grande número de átomos. O modelo F-SAC apresentado neste capítulo acaba contornando a dificuldade para geração dos perfis- σ , visto que une o método de contribuição de grupos aos modelos COSMO. Todavia essa modificação acaba evitando o uso de informações quânticas para o tratamento do sistemas estudados. Ao final foram apresentados dois trabalhos recentes que estendem o COSMO-SAC para eletrólitos, indicando que esta é uma potencial área de aplicação desta metodologia.

Os modelos apresentados neste capítulo são todos modelos de G^{exc} e as poucas abordagens para modelagem de pressão de vapor apresentaram grandes desvios. Essa talvez

seja a maior limitação desses modelos, cuja aplicação se restringe a fases densas, de modo que a descrição dos efeitos de pressão ou é ignorada ou inapropriada. Deste modo, ao se modelar o equilíbrio de fases utilizando esses modelos, faz-se necessário o uso de equações adicionais para descrever os efeitos de pressões ou ainda para informações de compostos puros. Uma abordagem alternativa que contorna essa limitação é o uso de equações de estado, modelos termodinâmicos mais completos, que conseguem descrever propriedades de fases fluidas com um ou mais componentes. Logo, é interessante estender o uso da estratégia COSMO para equações de estado.

No Capítulo 3, a revisão da literatura continua, todavia com enfoque em equações de estado. São apresentados trabalhos nos quais a metodologia COSMO é aplicada para equações de estado, além do modelo que serviu de base para o desenvolvimento do trabalho, a equação TVWG.

Capítulo 3

Equações de Estado

O presente capítulo tem como objetivo descrever algumas equações de estado (EoS) que são utilizadas na literatura, além de mostrar aplicações da abordagem COSMO em equações de estado. É apresentada, também, a teoria de van der Waals generalizada e a equação TVWG, que foi o ponto de partida para o desenvolvimento da nova Equação de Estado.

3.1 Equações de Estado Cúbicas

A modelagem termodinâmica de processos é de suma importância dentro da engenharia química. Historicamente, o desenvolvimento e surgimento de novos modelos na termodinâmica foi sempre atrelado às demandas da indústria química em geral. A indústria do petróleo foi, especificamente, um dos motores para o desenvolvimento das equações de estado cúbicas.

O pioneiro no desenvolvimento de EoS, van der Waals, que tratava simultaneamente as fases líquida e vapor, propôs em 1873 uma EoS que serviu de base para diversas outras EoSs (ANDERKO, 1990). O grande ganho da EoS de van der Waals foi separar a equação em dois termos distintos: um repulsivo e outro atrativo. A equação de van der Waals é descrita como (SMITH *et al.*, 2007):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.1)$$

na qual, P é a pressão, v é o volume molar, T é a temperatura, R é a constante universal dos gases, a é uma constante empírica e b é o co-volume. A Equação 3.1 pode ser rearranjada na forma de se obter um polinômio de terceiro grau em relação ao volume molar, sendo esta uma das formas mais simples de tratar os limites do gás ideal e descrever a fase líquida (ANDERKO, 1990).

Os parâmetros a e b citados podem ser obtidos a partir do ponto crítico como descrito por SMITH *et al.* (2007), de maneira que, *a priori*, estes parâmetros são propriedades de moléculas. A partir do ponto crítico determinam-se estes parâmetros via propriedades

críticas, de maneira que (SMITH *et al.*, 2007):

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c} \quad (3.2)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (3.3)$$

Cabe ressaltar que, para a aplicação desta equação de estado para predição de propriedades termodinâmicas em uma mistura, é preciso calcular adequadamente estes parâmetros para a mistura, através de regras de mistura e de combinação. Uma regra de mistura simples, utilizada por van der Waals (PRAUSNITZ *et al.*, 1999) é dada por:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.4)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (3.5)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (3.6)$$

Embora a EoS de van der Waals tenha ganhos claros nas questões conceituais, ela é muito limitada para predição de propriedades. Mas a ideia da contribuição repulsiva e atrativa foi largamente utilizada para o desenvolvimento de outras EoS cúbicas. Dentre estas, destacam-se as equações Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976), que são muito utilizadas na indústria do petróleo (SANTOS, 2010).

É possível agrupar as EoS cúbicas supracitadas de modo a expressá-las em uma única formulação geral (SMITH *et al.*, 2007):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v-\epsilon_1 b)(v-\epsilon_2 b)} \quad (3.7)$$

A partir da definição dos parâmetros ϵ_1 , ϵ_2 e da função $a(T)$ na Equação 3.7 é possível chegar às formulações matemáticas das EoSs cúbicas supracitadas (SMITH *et al.*, 2007).

Apesar dos resultados positivos obtidos, principalmente para a modelagem termodinâmica na indústria do petróleo, estas EoSs falham na representação de sistemas cujas interações intermoleculares são mais pronunciadas. Para contornar este problema foram desenvolvidas várias regras de misturas empíricas que acabaram por melhorar a descrição das EoS apenas parcialmente (ANDERKO, 1990). Ainda assim, as ideias inicialmente propostas por van der Waals podem ser aplicadas para a gênese de outras equações de estado, através, por exemplo, da Teoria de van der Waals generalizada (TVWG) (ANDERKO, 1990), que foi desenvolvida pela análise desta equação através das ferramentas da termodinâmica estatística.

3.2 Teoria de van der Waals generalizada

Um dos pilares básicos da termodinâmica estatística são as funções de partição. Diversos modelos termodinâmicos, por exemplo, são gerados partindo-se da função de partição canônica (Q). Define-se a função de partição canônica para um fluido puro como (HILL, 1960):

$$Q(N, V, T) = \sum_i \exp \left[-\frac{E_i(N, V)}{kT} \right] \quad (3.8)$$

na qual E_i é a energia do estado quântico i , N é o número de moléculas do componente, V é o volume do sistema e T é a temperatura. Nota-se que Q varia com o número de moléculas, o volume e a temperatura. Por esta razão, o *ensemble* canônico também é chamado de *ensemble* NVT.

A partir da definição dos termos da função de partição canônica é possível gerar modelos termodinâmicos. Para gênese de uma equação de estado, por exemplo, deriva-se Q para obtenção da expressão matemática para pressão em função de T, V e N , de maneira que (SANDLER, 1990a):

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (3.9)$$

na qual k é a constante de Boltzmann. Todavia, a definição dos termos de Q não é trivial, sendo possíveis diferentes abordagens para definição desta função. Uma teoria largamente utilizada para esta finalidade é a teoria de van der Waals generalizada (SANDLER, 1990a), que é uma função de geração de modelos termodinâmicos.

Assumindo que é possível separar os termos do Hamiltoniano do sistema, hipótese que é válida principalmente para moléculas pequenas, divide-se a energia total em contribuições menores e independentes, de modo que a função de partição canônica passa a ser expressa como (SANDLER, 1990a):

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} (q_t(T))^N (q_r(T))^N (q_v(T))^N (q_e(T))^N \frac{Z_c(N, V, T)}{V^N} \quad (3.10)$$

em que q_r , q_v e q_e são, respectivamente, os módulos rotacional, vibracional e eletrônico, todos funções apenas da temperatura; Z_c é a integral de configuração e q_t é o módulo translacional dado por:

$$q_t(T) = \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) \quad (3.11)$$

na qual Λ é o comprimento de onda de de Broglie, calculado como $\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$, sendo h a constante de Planck, k a constante de Boltzmann e m a massa.

Considerando moléculas esféricas em conjunto com a hipótese de aditividade de pares,

pode-se expressar o último termo da Equação 3.10 como (SANDLER, 1990a):

$$\frac{Z(N, V, T)}{V^N} = \frac{V_f^N}{V^N} \exp\left(-\frac{N\Phi}{2kT}\right) \quad (3.12)$$

em que:

$$\Phi(N, V, T) = \frac{2T}{N} \int_0^{1/T} E_0(N, V, \xi) d(1/\xi) \quad (3.13)$$

sendo V_f o volume livre e E_0 energia interna configuracional.

Chegando-se a seguinte expressão (SANDLER, 1990a):

$$Q(N, V, T) = \left[\frac{1}{N!} (q_{r,v,e}) \right]^N \left[\left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) \left(\frac{V_f}{V} \right) \exp\left(\frac{-\Phi}{2kT}\right) \right]^N \quad (3.14)$$

Em que $q_{r,v,e}$ engloba as contribuições rotacional, vibracional e eletrônica.

Pela definição de V_f e Φ , pode-se obter expressões para modelos termodinâmicos. SANDLER (1990a) apresentou a TVWG em um artigo extremamente didático, mostrando como obter as EoSs cúbicas clássicas partindo-se da definição dos termos V_f e E_0 , considerando que as interações são dadas pelo potencial de poço quadrado. Também são apresentadas outras proposições desses termos que acabam levando a outras EoSs. A EoS de van der Waals, por exemplo, é obtida considerando $q_{r,v}$ independente da densidade e definindo o volume livre e a energia interna configuracional como (PRAUSNITZ *et al.*, 1999):

$$V_f = V - Nb \quad (3.15)$$

$$\Phi = -\frac{2aN}{VN_{av}^2} \quad (3.16)$$

em que N_{av} é o número de Avogadro e b é o volume ocupado por uma molécula, considerando-a como uma esfera rígida, a é uma constante que representa a força das interações intermoleculares. É importante ressaltar que, para a obtenção dessa formulação para energia, foi considerado que as moléculas interagem com um potencial do tipo poço quadrado (SANDLER, 1990a).

Estendendo a TVWG para misturas, a Equação 3.14 torna-se (SANDLER, 1990b):

$$Q(\underline{N}, V, T) = \frac{1}{\prod_{i=1}^{n_c} N_i!} \prod_{i=1}^{n_c} \left[(\bar{q}_{r,v,e})_i \right]^{N_i} \left[\prod_{i=1}^{n_c} \left(\frac{V}{\Lambda_i^3} \right)^{N_i} \right] \left(\frac{V_f}{V} \right)^{N_t} \left[\exp\left(\frac{-\Phi}{2kT}\right) \right]^{N_t} \quad (3.17)$$

em que \underline{N} é o vetor de número de moléculas dos componentes, n_c é o número de componentes no meio, N_t é o número total de moléculas do sistema, dado por $\sum_{i=1}^{n_c} N_i$, e a barra superior indica propriedades da mistura, não mais de uma molécula. Essa teoria foi

aplicada para o desenvolvimento da equação de estado discutida a seguir.

3.3 Equação de estado TVWG

TAVARES (1992) desenvolveu um modelo termodinâmico de energia de Helmholtz. Nesse modelo, partindo-se da função de partição canônica da teoria de van der Waals generalizada, foi possível gerar uma equação de estado, considerando o modelo de rede com sítios vazios, de maneira que se obtivesse um modelo para fluidos compressíveis. O autor também utilizou esta mesma metodologia para geração de um modelo de isoterma de adsorção e um modelo de G^{exc} .

Para geração da equação de estado, que foi chamada de TVWG, o autor utilizou o modelo de gás reticulado, dividindo cada molécula em r_i segmentos, referentes ao número de células ocupadas na rede com número de coordenação Z . Além disso, foi considerado que cada molécula tinha Zq_i vizinhos diretos e que o número total de células era dado por M , cada uma com volume igual a V^* . A aditividade de pares foi considerada válida e somente os vizinhos diretos foram levados em conta para computar a energia de interação. Foi aceita também a presença de células vazias de modo que o número de células vazias foi dado por $M - \sum r_i N_i$.

A partir dessas considerações, o autor chegou a uma expressão para o fator de compressibilidade (z) igual a:

$$z = \frac{Prv^*\tilde{v}}{RT} = \frac{PrV^*\tilde{v}}{KT} = \tilde{v}r \ln \left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1} \right] + \tilde{v}r \frac{Z}{2} \ln \left[\frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}} \right] + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ell_i - \frac{(q/r)^2 \Psi \tilde{v} r}{\tilde{v}-1+(q/r)} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_s} v_{i,a} \frac{\Gamma_{i,a}-1}{\tilde{v}-1+(q/r)\Gamma_{i,a}} \quad (3.18)$$

Na qual, P é a pressão, v^* é o volume molar de célula, dado por $v^* = V^* N_a$, K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, \tilde{v} é o volume reduzido que é dado pela razão entre o volume molar e o volume molar de compactação (v_p), Ψ é uma constante característica da rede, ℓ_i é o parâmetro de não-linearidade definido como:

$$\ell_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3.19)$$

Além disso, x_i é a fração molar do componente i , n_s é o número total de segmentos da molécula,

$$\Gamma_{i,a} = \sum_{j=1}^{n_c} \sum_{b=1}^{n_s} v_{j,b} \gamma_{i,a,j,b} \quad (3.20)$$

$$\gamma_{i,a,j,b} = \exp \left[\frac{-U(i,a,j,b)}{RT} \right] \quad (3.21)$$

Além disso, $v_{i,a}$ é a fração de segmentos a na molécula i , $U(i,a,j,b)$ é a energia de interação entre o segmento a da molécula i e o segmento b da molécula j .

Foi considerado também que as moléculas podem ser descritas como uma coleção de 3 tipos de segmentos: segmentos neutros (D), doadores (α) e receptores (β) de ligação de hidrogênio. Além disso, no sentido de reduzir o grande número de parâmetros, foram considerados apenas 2 tipos de interação, uma que considera pares não formadores de ligação de hidrogênio, caracterizada por $U_{i,D,j,D}$ e outra, denominada $U_{i,\alpha,j,\beta}$, considerando os pares formadores de ligação de hidrogênio. Ou seja, todas as interações entre pares diferentes de α e β foram consideradas como interações apenas de dispersão. Com isso, um componente i seria caracterizado pelos parâmetros estruturais $v_{i,\alpha}$, $v_{i,\beta}$, r_i e q_i , dois parâmetros de energia ($U_{i,\alpha,i,\beta}$ e $U_{i,D,i,D}$) e três parâmetros da rede, Z , ψ e v^* . Ressalta-se que, a princípio, os parâmetros de rede podem ser independentes de componente.

No sentido de reduzir um pouco mais o número de parâmetros, a determinação dos $v_{i,a}$ foi feita *a priori*, de maneira que:

$$v_{i,\alpha} = \frac{\text{Número de hidrogênios ativos da molécula } i}{Zq_i} \quad (3.22)$$

$$v_{i,\beta} = \frac{\text{Número de elétrons ativos da molécula } i}{Zq_i} \quad (3.23)$$

$$v_{i,D} = 1 - v_{i,\alpha} - v_{i,\beta} \quad (3.24)$$

sendo que o parâmetro q_i utilizado nesta etapa foi obtido de trabalhos da literatura.

Após estudos preliminares, foi verificado que o volume molar de célula v^* seria melhor tratado como dependente do componente, visto que essa consideração melhorou fortemente a predição. Também foi identificado que o cálculo do volume molar de célula foi mais adequado do que a estimação direta. Portanto, estimando o volume molar de compactação de um componente i ($v_{p,i}$) e r_i , o volume molar de célula foi calculado por:

$$v_i^* = \frac{v_{p,i}}{r_i} \quad (3.25)$$

Além disso, as moléculas também foram consideradas como lineares, ou seja, ℓ_i que é definido pela equação 3.19 foi considerado nulo e com isso o parâmetro q_i foi calculado, e não estimado.

Com isso, o autor estimou, inicialmente, os parâmetros r_i , $v_{p,i}$, $U_{i,D,j,D}$ e $U_{i,\alpha,j,\beta}$ para 20 compostos puros, a partir de dados de pressão de saturação e volume molar do líquido saturado. Vale ressaltar que esses dados foram obtidos por, respectivamente, equação de Antoine e de Rackett, sendo caracterizados como dados pseudo-experimentais. É importante destacar também que o parâmetro $U_{i,\alpha,i,\beta}$ só foi considerado para moléculas polares. Posteriormente a equação foi testada para predição do ELV em 15 sistemas binários, uti-

lizando as informações obtidas pela estimação para componentes puros, incluindo um parâmetro apenas, K_{ij} , que foi estimado para cada sistema, de maneira que:

$$U_{i,D,j,D} = \sqrt{U_{i,D,i,D} \times U_{j,D,j,D}}(1 - K_{ij}) \quad (3.26)$$

$$U_{i,\alpha,j,\beta} = \sqrt{U_{i,\alpha,i,\beta} \times U_{j,\alpha,j,\beta}}(1 - K_{ij}) \quad (3.27)$$

Os resultados das predições foram comparados com os obtidos pela equação de estado de Peng-Robinson. Foram relatados desvios inferiores para a equação TVWG.

A equação TVWG foi posteriormente modificada por MATTEDI *et al.* (1998). Nesse trabalho foi desenvolvida uma nova equação de estado, chamada de equação Mattedi-Tavares-Castier (MTC), que incluiu o método da contribuição de grupos para fins de cálculos preditivos. Também cita-se o trabalho de SANTOS (2010), que estendeu a equação de estado MTC para contabilização de interações eletrostáticas e, dessa forma, descrever sistemas contendo moléculas polares e eletrólitos.

3.4 COSMO aplicado à Equações de Estado

PANAYIOTOU (2003) propôs uma equação de estado aplicando o método COSMO-RS para o cálculo das interações acoplado ao modelo de gás-reticulado (MGR). O autor também demonstrou que a abordagem proposta e o método das equações quase-químicas produzem expressões semelhantes. A equação foi testada para alcanos não-ramificados e polietileno, com resultados razoáveis. Com o uso desta abordagem, contudo, a descrição ficou limitada para sistemas apolares e lineares, pois nestes sistemas só foi considerado um tipo de segmento. Na descrição de sistemas mais complexos seriam necessários segmentos com diferentes densidades de cargas superficiais, o que implicaria um aumento significativo de equações quase-químicas a serem resolvidas.

LIN (2006) desenvolveu uma equação de estado na qual introduziu os conceitos da solvatação molecular via teoria de solvatação de Ben-Naim (BEN-NAIM, 1987). A vantagem desta abordagem é que o solvente passa a ser tratado como um dielétrico contínuo e as interações soluto-solvente podem ser extraídas da eletrostática clássica e da teoria quântica, como nos modelos COSMO-SAC. Todavia, o autor se limitou à descrição apenas da formulação, sem realizar testes na equação desenvolvida.

LEE e LIN (2007) utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson (PR) combinada com o modelo COSMO-SAC através da regra de mistura de Wong-Sandler (PR+WS+COSMOSAC) para predição do ELV em sistemas binários incluindo sistemas associativos e não associativos. Os dados utilizados cobriam uma larga faixa de temperatura e pressão (183,15–623,15 K e 0,1–19 MPa). Os autores compararam o desempenho do modelo COSMO-SAC na regra de mistura de Wong-Sandler com a regra de mistura de van der Waals (PR+VDW). Os autores relataram desvios percentuais de 9% e 6% para

pressão, e de 19% e 8% para frações molares, respectivamente aos modelos PR+VDW e PR+WS+COSMOSAC. Foi verificada, também, a influência do termo combinatorial do PR+WS+COSMOSAC, para a qual os autores reportaram desvios de 4% na pressão e 5% na composição. Segundo os autores, essa melhora ocorreu devido à forte influência do termo combinatorial para altas temperaturas. Foram observadas também diferenças na não-idealidade para fase líquida calculada pela EoS acoplada com o COSMO-SAC e o modelo de G^{exc} sozinho.

LIN e HSIEH (2008) estudaram o comportamento de regras de misturas baseadas em modelos de G^{exc} , especificamente Wong-Sandler (WS) e a Huron-Vidal modificada (MHV1), através da energia livre de solvatação. Através da comparação da energia de solvatação da teoria de BEN-NAIM (1987) e a mesma energia quando obtida por uma equação de estado, foi verificado o efeito da aplicação da regra de mistura na equação de estado, comparando a descrição da fase líquida pelas equações obtidas com os modelos de energia livre de Gibbs. A partir dessa análise, os autores concluíram que a imposição, frequente em regras de misturas que se baseiam em modelos de G^{exc} , de que a razão entre o volume molar do líquido e o volume molecular (b) seja independente da solução acaba promovendo o desvio entre o comportamento do modelo de G^{exc} e a equação de estado para descrição da fase líquida, especialmente no caso de misturas que contêm moléculas de tamanhos diferentes.

HSIEH e LIN (2008) propuseram uma metodologia para calcular os parâmetros de equações de estado cúbicas utilizando conceitos da teoria de solvatação de BEN-NAIM (1987). Através da análise realizada por LIN e HSIEH (2008) descrita acima, os autores relacionaram os parâmetros $a(T)$ e b das equações de estado com os resultados para a energia de solvatação obtidos pelos cálculos *ab initio*. Assim, o parâmetro $a(T)$ foi determinado via cálculo do termo de cargas do modelos COSMO-SAC, considerando a separação de perfis proposta por WANG *et al.* (2007), e o parâmetro b foi determinado pelo termo de cavidade. Portanto, para o cálculo das propriedades termodinâmicas, apenas informações específicas de elementos seriam requeridas. Os autores testaram a metodologia para 392 componentes e obtiveram desvios relativos de 43% para pressão de vapor, 17% para densidade de líquidos, 5,4% para temperatura crítica, 11% na pressão crítica e 4% no volume crítico.

HSIEH e LIN (2009a) utilizaram a metodologia proposta por HSIEH e LIN (2008), embora, para obtenção dos valores de $a(T)$ e b , os autores utilizaram o limite da pressão zero, alegando que os resultados obtidos para este caso foram melhores do que os obtidos por HSIEH e LIN (2008). Incluíram também na metodologia um procedimento para aumentar a exatidão da predição quando estão disponíveis dados experimentais. A equação resultante foi chamada PR+COSMOSAC. Os autores obtiveram erros relativos de 48% da pressão de vapor, 21% da densidade do líquido no ponto de ebulição normal, 10% da pressão crítica, 4% da temperatura crítica, e 5% em volume crítico de 1295 substâncias

puras e 27,56% na pressão e 5,18% em composição da fase vapor de 116 misturas binárias em equilíbrio líquido-vapor. Estes últimos foram reduzidos a 6,24% e 2,25% com o uso de dados experimentais de pressão de vapor, segundo os autores.

HSIEH e LIN (2009b) aplicaram a metodologia desenvolvida por HSIEH e LIN (2009a) para predição do equilíbrio de fases para fluidos puros e misturas. Os autores testaram a PR+COSMO-SAC encontrando erros relativos de 48% na pressão de vapor, 21% na densidade na temperatura normal de ebulição, 10% na pressão crítica, 4% na temperatura crítica para 1295 substâncias puras e 6,2% na pressão e 2,3% na composição da fase vapor para 116 misturas binárias em equilíbrio líquido-vapor. E, posteriormente, no trabalho de HSIEH e LIN (2010), a equação PR+COSMOSAC foi utilizada para predição do equilíbrio líquido-líquido para 68 sistemas binários com erro quadrático médio de 0,0689 em composição, o que representou um erro inferior aos erros do modelo UNIFAC modificado e UNIFAC-ELL. Cabe ressaltar que nessa nova abordagem, os autores dividiram os perfil- σ em um número maior de contribuições, como realizado por HSIEH *et al.* (2010).

3.5 Considerações finais

O presente capítulo apresentou uma revisão da literatura abordando o tema equações de estado. Foram apresentadas as equações de estado cúbicas, bem como a teoria de van der Waals generalizada, sendo essa última uma possível metodologia para geração de EoSs. Também foi introduzida a equação de estado TVWG, além de uma breve revisão dos trabalhos que agregam a metodologia COSMO em equações de estado. Não foram apresentadas, porém, outras equações de estado que apresentam grande destaque na literatura, como as equações SAFT e suas derivações e a equação CPA, visto que estas não fizeram parte do escopo do trabalho. Desenvolvida por CHAPMAN *et al.* (1989), a equação de estado SAFT tem como base a teoria *Statistical Associating Fluid Theory*, que tem sua origem embasada na teoria de perturbação para esferas rígidas. A equação de estado CPA (*Cubic plus Association*), proposta por KONTOGEOORGIS *et al.* (1996), é mais simples e trata de forma aditiva as energias livres provenientes de equações de estado cúbicas e do termo associativo equivalente ao termo da equação SAFT, visando contabilizar melhor os efeitos de ligação de hidrogênio.

Como descrito, as aplicações do COSMO em equações de estado são recentes e escassas. No trabalho de PANAYIOTOU (2003), os modelos de rede e o COSMO-RS serviram como cerne para o desenvolvimento da equação de estado. Contudo, como a teoria quase-química foi mantida, a utilização do modelo para predição de sistemas com interações complexas torna-se inviável, devido ao elevado número de equações não-lineares que surgem. A combinação do modelo COSMO-SAC com modelo de rede não foi realizada ainda na literatura, sendo importante o desenvolvimento de uma EoS que una essas

teorias.

O Capítulo 4 apresenta a metodologia aplicada neste trabalho, que englobou desde a avaliação dos termos de energia do modelo COSMO-SAC até o desenvolvimento preliminar da nova equação de estado que é o objetivo central deste trabalho.

Capítulo 4

Metodologia

Neste capítulo são apresentadas as metodologias que foram utilizadas no trabalho. Inicialmente, discutem-se a implementação do COSMO-SAC, seguida da etapa em que são descritos os bancos de dados utilizados e como estes foram sincronizados para ficarem todos disponíveis em um mesmo ambiente de programação. Também é mostrada a dedução da equação de estado proposta neste trabalho, partindo-se da função de partição da teoria de van der Waals generalizada juntamente com os modelos de rede e incluindo perfis- σ para contabilização das energias de interação intermoleculares. O procedimento de estimação de parâmetros da equação de estado desenvolvida também é mostrado bem como a estratégia para avaliação de desempenho da equação de estado.

4.1 Implementação do COSMO-SAC

As rotinas do modelo COSMO-SAC, além do algoritmo de geração dos perfis- σ disponibilizadas na internet por MULLINS *et al.* (2006), foram transcritas em ambiente MATLAB. O algoritmo foi ligeiramente modificado de modo a se obter um custo computacional menor. As rotinas foram devidamente validadas com os dados da literatura. A base de dados VT-2005 foi utilizada e, além disso, as rotinas para geração dos perfis- σ foram geradas para se estudar os efeitos da área efetiva nos cálculos do coeficiente de atividade. Posteriormente, a base de dados VT-2005 foi passada para o ambiente MATLAB, o que tornou o código mais rápido, visto que não foi necessária a leitura de arquivos. Uma interface gráfica também foi gerada, mas ficou restrita à visualização de perfis- σ e predição do ELV de sistemas binários. A Figura 4.1 mostra como ficou a interface e exibe os perfis- σ da água e da amônia.

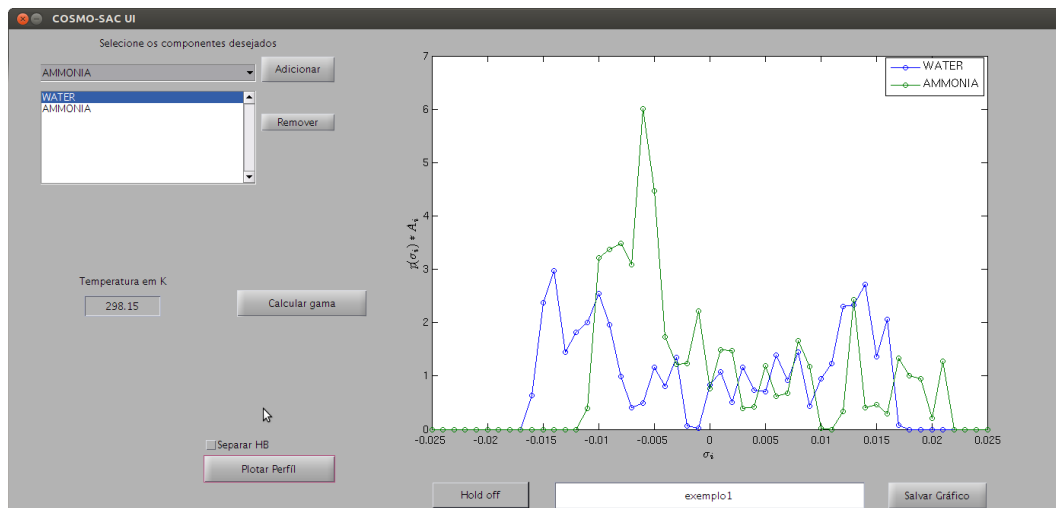
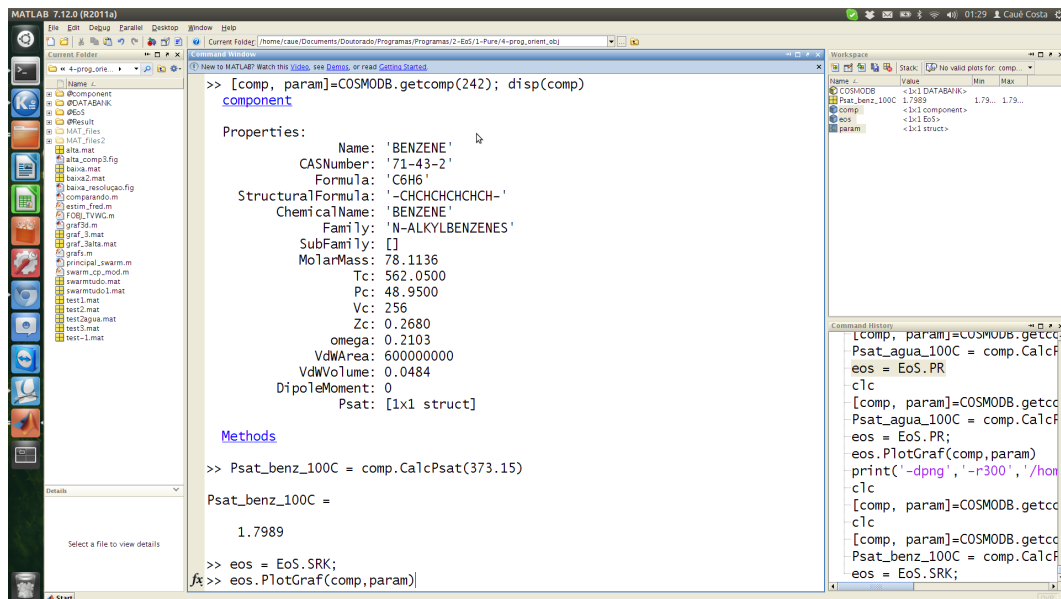


Figura 4.1: A interface gráfica gerada para exibição dos perfis- σ dos coeficiente de atividade para misturas binárias utilizando modelo COSMO-SAC (LIN e SANDLER, 2002)

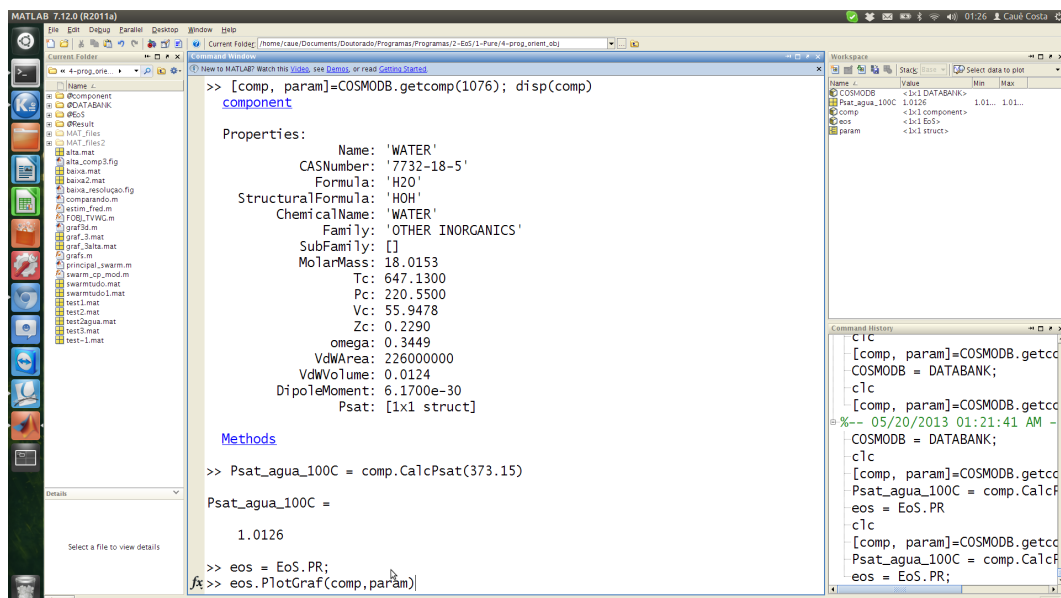
4.2 Compilação de bancos de dados

Para que o presente trabalho fosse realizado, alguns bancos de dados de diferentes propriedades foram utilizados. Um deles foi o banco de dados VT-2005 (MULLINS *et al.*, 2006) que contém mais de 1400 componentes e exhibe a distribuição de densidade de cargas superficiais de cada um destes compostos quando estão inseridos no condutor perfeito. Além desses dados, são informados, também, o volume e a área superficial destes componentes. Com este banco de dados foi possível utilizar o COSMO-SAC para predição de propriedades termodinâmicas. Contudo, para avaliar o desempenho deste modelo, são necessários dados experimentais. Para esta finalidade, o presente trabalho utilizou um banco de dados com diversos dados de ELV de sistemas binários (DANNER e GESS, 1990). Neste segundo banco de dados são exibidos 104 sistemas binários, isotérmicos e isobáricos, que podem ser categorizados como apolar-apolar, apolar-polar, polar-polar, sistemas imiscíveis e sistemas com ácidos carboxílicos. Além destes dois bancos de dados já citados, foi necessário o uso de informações de componentes puros para estimação de parâmetros da equação de estado gerada. Estes dados foram retirados de DAUBERT e DANNER (1995).

Todas estas informações foram transcritas para o ambiente MATLAB. Cabe ainda destacar que foi utilizado o paradigma de programação orientada a objeto, o que simplificou drasticamente o acesso aos dados disponíveis e possibilitou a obtenção do volume de resultados obtidos nesta tese. As Figuras 4.2a e 4.2b ilustram a facilidade da obtenção das informações do banco de dados.



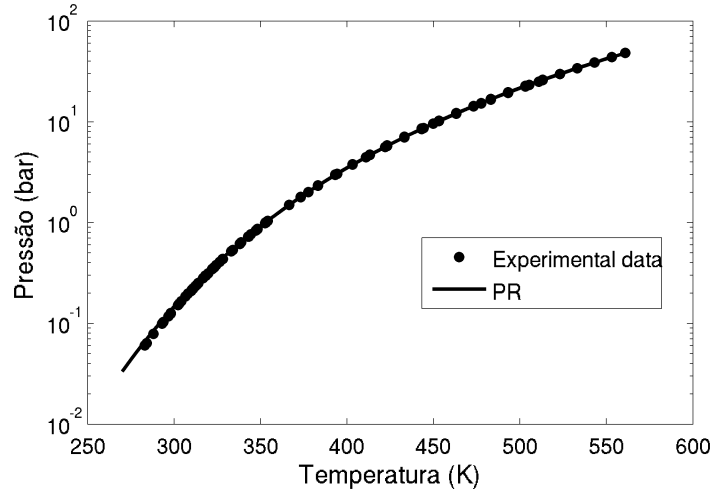
(a) benzeno



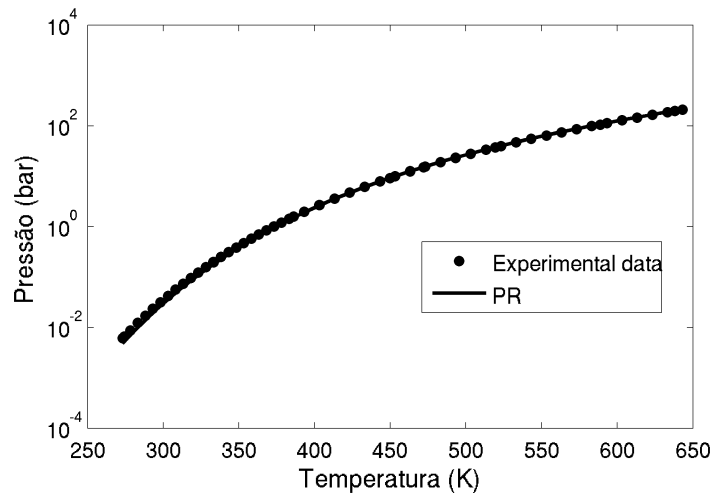
(b) água

Figura 4.2: Obtenção das propriedades do benzeno e da água disponíveis no Banco de Dados

Utilizando o último comando das Figuras 4.2a e 4.2b é possível gerar os gráficos mostrados na Figura 4.3. É importante salientar que as Equações de Estado também foram implementadas como objetos no MATLAB. A Figura 4.3a exibe a predição da pressão de vapor do benzeno via equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong, já a 4.3b exibe a predição da pressão de vapor da água via equação de estado cúbica de Peng-Robinson.



(a) benzeno



(b) água

Figura 4.3: Gráficos de pressão de vapor calculados com as equações de estado cúbicas utilizando programação orientada a objeto.

4.3 Dedução da equação de estado

A equação de estado desenvolvida é similar à equação TVWG, ou seja, utilizando a teoria de van der Waals generalizada em conjunto com modelos de rede. Nesta seção, a equação é deduzida e as hipóteses são explicadas.

Partindo-se da Equação 3.17, é possível rearranjá-la, chegando-se a expressão (SANDLER, 1990b):

$$Q(\underline{N}, V, T) = Q^{int}(\underline{N}, T) [\bar{V}_f(\underline{N}, V)]^N \exp \left[\frac{-N \bar{\Phi}(\underline{N}, V, T)}{2kT} \right] \quad (4.1)$$

na qual Q^{int} é a função de partição interna que é independente do volume. Ressalta-se que

foi considerado que $q_{r,v}$ é independente do volume. Supondo-se que as interações sejam representadas pelo potencial de poço quadrado efetivo, expressa-se a função potencial como:

$$\bar{\Phi}(\underline{N}, V, T) = \frac{2T}{N} \int_0^{1/T} \bar{E}_0(\underline{N}, V, \xi) d(1/\xi) \quad (4.2)$$

Dividindo-se a função de partição em dois termos, sendo um residual e outro combinatorial, tem-se que:

$$\ln Q(\underline{N}, V, T) = \ln Q^{comb}(\underline{N}, V, T) + \ln Q^{res}(\underline{N}, V, T) \quad (4.3)$$

sendo:

$$Q^{comb}(\underline{N}, V, T) = Q^{int}(\underline{N}, T) [\bar{V}_f(\underline{N}, V)]^N \quad (4.4)$$

$$Q^{res}(\underline{N}, V, T) = \exp \left[\frac{-N \bar{\Phi}(\underline{N}, V, T)}{2kT} \right] \quad (4.5)$$

Pela da teoria dos n-fluidos (PRAUSNITZ *et al.*, 1999), um fluido com volume total igual a V pode ser descrito por uma rede com número de coordenação igual a Z , contendo M células, cada uma com volume fixo igual a V^* . Esse fluido é preenchido com n_s moléculas diferentes, cada uma ocupando r_i sítios e com um número de contatos externos iguais a Zq_i . Essas moléculas são divididas em n_c tipos de segmento e cada segmento ocupa uma célula na rede e todos os segmentos de uma molécula i tem o mesmo valor de área efetiva. Definindo os valores médios de r_i , Zq_i e q_i , respectivamente, r , Zq e q (MATTEDI *et al.*, 1998):

$$r = \sum_{i=1}^{n_c} x_i r_i \quad (4.6)$$

$$Zq = \sum_{i=1}^{n_c} x_i Zq_i \quad (4.7)$$

$$q = \sum_{i=1}^{n_c} x_i q_i \quad (4.8)$$

sendo x_i a fração molar do componente i .

Para determinação do termo residual, faz-se necessário definir \bar{E}_0 . Aqui, foi admitida a presença de células vazias, que ocupam um número de células igual a $M - \sum r_i N_i$ e somente a interações entre os primeiros vizinhos foi levada em consideração.

$$\bar{E}_0 = \sum_{i=0}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_s} N_i \bar{U}^{(ia)} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_s} N_i \bar{U}^{(ia)} \quad (4.9)$$

em que o índice 0 no primeiro somatório representa vazios e $\bar{U}^{(ia)}$ é a energia interna configuracional por molécula dada pelo fluido central caracterizado pelo sítio ocupado

pelo segmento a do i -ésimo componente. A contribuição dos vazios para a \bar{E}_0 é nula, visto que as interações entre vazios e entre um sítio vazio com segmentos moleculares são, a priori, definidas como nulas.

Considerando a aditividade de pares válida e que somente os vizinhos diretos contribuem para a energia de interação, obtém-se a seguinte expressão para $\bar{U}^{(ia)}$:

$$\bar{U}^{ia} = \frac{1}{2} Z_{i,a} q_i N_{av} \sum_{j=0}^{n_c} \sum_{b=1}^{n_s} S_{i,a,j,b} W_{i,a,j,b} \quad (4.10)$$

sendo $Z_{i,a} q_i$ o número total de contatos externos aos segmento a da molécula i , $S_{i,a,j,b}$ é a fração de área ocupada pelo segmento b da molécula j ao redor de segmentos a da molécula i e $W_{i,a,j,b}$ é a energia de interação entre o segmento b da molécula j com o segmento a da molécula i . Ressalta-se que, na Equação 4.10, são contabilizadas as interações em relação a células vazias, contudo esta pode ser desprezada uma vez que $W_{i,a,j,b} = 0$ se $i = 0$ ou $j = 0$.

A partir das idealizações dos modelos de composição local, podem-se definir os termos $S_{i,a,j,b}$ em função das frações de sítios em cada molécula, de maneira que:

$$\frac{S_{i,a,j,b}}{S_{i,a,i,a}} = \frac{S_{j,b}}{S_{i,a}} \tau_{i,a,j,b} = \frac{S_{j,b}}{S_{i,a}} \frac{\gamma_{i,a,j,b}}{\gamma_{i,a,i,a}} \quad (4.11)$$

sendo $S_{i,a}$ a fração de área do segmento a da molécula i e:

$$\tau_{i,a,j,b} = \exp \left[-\psi \frac{(W_{i,a,j,b} - W_{i,a,i,a})}{KT} \right] \quad (4.12)$$

$$\gamma_{i,a,j,b} = \exp \left[-\psi \frac{W_{i,a,j,b}}{KT} \right] \quad (4.13)$$

na qual ψ é um parâmetro característico da rede e independente da temperatura, do volume e da composição. Como $\sum_{j=0}^{n_c} \sum_{b=1}^{n_s} S_{i,a,j,b} = 1$, explicita-se o termo de composição local como:

$$S_{i,a,j,b} = \frac{S_{j,b} \gamma_{i,a,j,b}}{S_0 + \sum_{k=1}^{n_c} \sum_{m=1}^{n_s} S_{k,m} \gamma_{i,a,k,m}} \quad (4.14)$$

Além disso, S_0 é a fração de superfícies correspondente à distribuição aleatória das células vazias, e:

$$S_{j,b} = \frac{v_{j,b} q_j N_j}{\sum_{k=0}^n \sum_{m=1}^{n_s} v_{k,m} q_k N_k} = v_{j,b} \frac{q_j N_j}{N_0 + qN} \quad (4.15)$$

na qual N_0 é o número de células vazias, que é igual a $M - rN$, N_j é o número total de moléculas j . Vale ressaltar que para sítios vazios, os parâmetros r_0 e q_0 foram todos iguais

a 1.

Fixou-se o volume molar da célula como sendo igual a v^* (invariante). Utilizando-se a definição do volume reduzido \tilde{v} , que é dado pela razão do volume total dado por v^*M , e o volume livre de vazios, calculado por Nrv^* , de modo que:

$$\tilde{v} = \frac{v^*M}{v^*rN} = \frac{M}{rN} \quad (4.16)$$

Obtendo-se:

$$S_{j,b} = \frac{(q/r)S_{j,b}}{\tilde{v} - 1 + q/r} \quad (4.17)$$

$$S_0 = \frac{\tilde{v}}{\tilde{v} - 1 + q/r} \quad (4.18)$$

sendo $S_{j,b}$ a fração de área de segmentos b da j -ésima molécula em base livre de vazios, ou seja:

$$S_{j,b} = v_{j,b} \frac{x_j q_j}{\sum_{k=1}^{n_c} x_k q_k} \quad (4.19)$$

em que $v_{j,b}$ é a fração de segmento b na molécula j e x_j é a fração molar do componente j .

Definindo:

$$\Gamma_{i,a} = \sum_{j=1}^{n_c} \sum_{b=1}^{n_s} S_{j,b} \gamma_{i,a,j,b} \quad (4.20)$$

chega-se a expressão para \bar{E}_0 :

$$\bar{E}_0 = \psi r N (q/r)^2 \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_c} \sum_{b=1}^{n_s} \frac{S_{i,a} S_{j,b} u_{i,a,j,b} \gamma_{i,a,j,b}}{\tilde{v} - 1 + (q/r) \Gamma_{i,a}} \quad (4.21)$$

Desse modo, $\ln Q^{res}(N, V, T)$ foi expresso por:

$$\ln Q^{res}(N, V, T) = -\Psi \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_s} N_i v_{i,a} q_i \ln \left[\frac{\tilde{v} - 1 + q/r}{\tilde{v} - 1 + (q/r) \Gamma_{i,a}} \right] \quad (4.22)$$

em que Ψ foi considerado igual a 1 (MATTEDI *et al.*, 1998).

A contribuição combinatorial foi obtida considerando o modelo de Staverman-Guggenheim de modo a se computar os efeitos de tamanho e geometria. Portanto,

$\ln Q^{at}(\underline{N}, V, T)$ é dado por (STAVERMAN, 1950):

$$\begin{aligned} \ln Q^{at}(\underline{N}, V, T) = & \sum_{i=1}^{n_c} N_i \ln [\zeta_i(T)] + \left(1 - \frac{Z}{2}\right) \ln [M!] - \sum_{i=1}^{n_c} \ln [N_i!] \\ & - \ln [(M - rN)!] + \frac{Z}{2} \ln [(M - rN + qN)!] + \sum_{i=1}^{n_c} \ell_i (N_i \ln M) \end{aligned} \quad (4.23)$$

em que ℓ_i é expresso por:

$$\ell_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (4.24)$$

Com a definição dos dois termos, tem-se a função de partição e com ela todas as propriedades, incluindo a equação de estado e o potencial químico, podem ser obtidas.

O fator de compressibilidade é dado por:

$$\begin{aligned} z = \frac{Prv^* \tilde{v}}{RT} = \frac{PrV^* \tilde{v}}{k_b T} = & \tilde{v} r \ln \left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v} - 1} \right] + \tilde{v} r \frac{Z}{2} \ln \left[\frac{\tilde{v} - 1 + q/r}{\tilde{v}} \right] \\ & + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ell_i - \frac{(q/r) \Psi \tilde{v}}{\tilde{v} - 1 + (q/r)} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_s} v_{i,a} x_i q_i \frac{\Gamma_{i,a} - 1}{\tilde{v} - 1 + (q/r) \Gamma_{i,a}} \end{aligned} \quad (4.25)$$

na qual v^* é o volume de célula médio da rede, expresso como:

$$v^* = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i r_i v_i^*}{r} \quad (4.26)$$

Uma das vantagens desta equação de estado está na regra de mistura, expressa pela Equação 4.26, que surge naturalmente da dedução do modelo.

O coeficiente de fugacidade para um componente i na mistura ($\ln \hat{\phi}_i$), é dado por:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i = & -r_i \ln \left[\frac{\tilde{v} - 1}{\tilde{v} - 1 + (q/r)} \right] + (1 - \ell_i) \ln \left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v} - 1 + (q/r)} \right] + \frac{\Psi(q/r) (q_i - r_i)}{\tilde{v} - 1 + (q/r)} \\ & + \Psi q_i \sum_{a=1}^{n_s} v_a \ln \left[\frac{\tilde{v} - 1 + (q/r)}{\tilde{v} - 1 + (q/r) \Gamma_{i,a}} \right] \\ & - \frac{\Psi}{r} \sum_{j=1}^{n_c} \sum_{b=1}^{n_s} q_j x_j v_{j,b} \frac{(q_i \sum_a^{n_s} v_{i,a} \gamma_{i,a,j,b} - r_i)}{\tilde{v} - 1 + (q/r) \Gamma_{j,b}} - \ln z - \delta_i \left(\frac{z}{r} - \frac{1}{r} \right) \end{aligned} \quad (4.27)$$

na qual δ_i é expressa por:

$$\delta_i = r_i \frac{(v^* - v_i^*)}{v^*} \quad (4.28)$$

O termo expresso por δ_i representa uma correção pela diferença entre o volume de célula de um componente i puro na rede (v_i^*) e o volume da rede em que a mistura está presente (v^*).

Essa expressão matemática é similar a da equação de estado Mattedi-Tavares-Castier

(MTC) (MATTEDI *et al.*, 1998). Naquela equação, as moléculas são subdivididas em sítios, com estes podendo ser do tipo neutro (D), doador (α) ou receptor (β) de ligação de hidrogênio. Também é utilizado o método de contribuição de grupos para fim de predição. Aqui, o tratamento das moléculas na equação foi modificado. Assim como nos modelos baseados no COSMO, as moléculas foram tratadas como agregados de partículas com mesma área específica mas com densidades de cargas diferentes. No modelo COSMO-SAC, essa divisão é feita em 51 tipos de segmentos, com densidades de cargas variando entre $-0,025$ e $0,025 e/\text{Å}^2$ e foi a mesma utilizada na equação de estado gerada, ou seja, o perfil- σ foi considerado para descrição das moléculas na equação de estado desenvolvida. Com exceção do dióxido de carbono, cujo perfil utilizado foi o reportado por SUMON e HENNI (2011), todos os perfis- σ foram retirados de MULLINS *et al.* (2006). Para ilustrar melhor essa modificação, é apresentada a Figura 4.4 que mostra o perfil- σ do CO_2 .

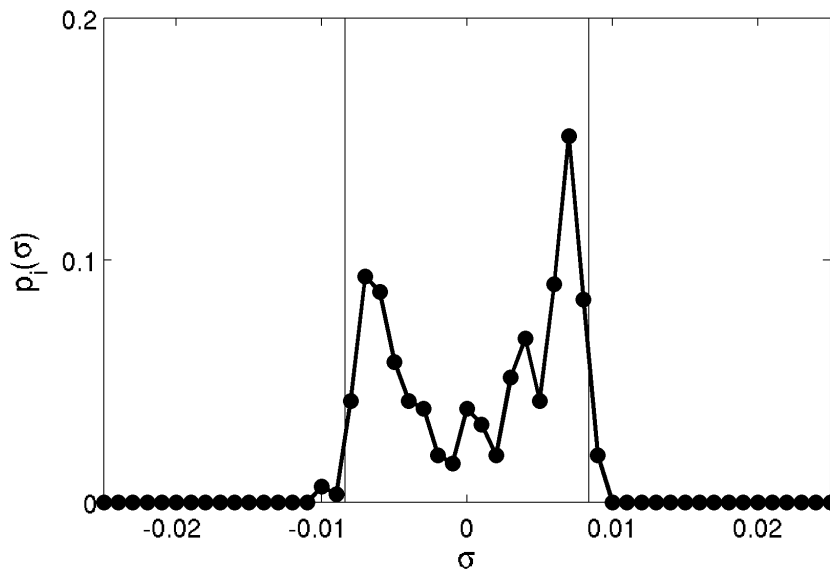


Figura 4.4: Perfil- σ do CO_2

Para cada um dos símbolos ● na Figura 4.4 estão atribuídos um valor de densidade de carga (σ), num total de 51 densidades possíveis, e um de probabilidade ($p_i(\sigma)$), cujo somatório é igual a um. Como pode ser observado, o maior valor de probabilidade está associado aos segmentos com densidade de carga igual a $0,007 e/\text{Å}^2$, com um valor de $p_i(\sigma)$ igual a 0,1511. Com isso, seja i a molécula de CO_2 e a o segmento com densidade de carga igual a $0,007 e/\text{Å}^2$, o termo $v_{i,a}$, que aparece nas Equações 4.25 e 4.27, será igual a 0,1511.

Com essa modificação, é necessária a descrição do termo de energia da equação de estado. A energia de interação entre um par de segmentos vizinho, $u(i, a, j, b)$, é dada pela

expressão proposta por (LIN e SANDLER, 2002):

$$u(i, a, j, b) = \frac{\alpha'}{2} (\sigma_{i,a} + \sigma_{j,b})^2 + C_{HB} \max [0, \sigma_a - \sigma_{HB}] \min [0, \sigma_d + \sigma_{HB}] + \langle C_{NE} \rangle_{i,j} \quad (4.29)$$

na qual α' e C_{HB} são as constantes de energia de desemparelhamento e de ligação de hidrogênio, respectivamente, e os valores utilizados são os mesmos reportados por MULLINS *et al.* (2006); σ_a e σ_d são o maior e menor valor entre $\sigma_{i,a}$ e $\sigma_{j,b}$, respectivamente. O valor de *cutoff* para ligações de hidrogênio (σ_{HB}) foi fixado e considerado igual a $0,0084 \text{ e}/\text{\AA}^2$, de modo similar a (LIN e SANDLER, 2002).

A energia de interação não eletrostática ($\langle C_{NE} \rangle_{i,j}$) foi expressa pela regra de combinação, expressa como:

$$\langle C_{NE} \rangle_{i,j} = -\sqrt{\langle C_{NE} \rangle_i \langle C_{NE} \rangle_j} \quad (4.30)$$

Sendo $\langle C_{NE} \rangle_i$ a energia de interação não eletrostática de um componente i puro e o sinal de menos surge pois $\langle C_{NE} \rangle_i$ é sempre negativo. Esta expressão foi escolhida depois de avaliações preliminares. Também foi verificado que considerando $\langle C_{NE} \rangle_i$ como uma função da temperatura haveria uma melhor representação dos dados de puros. Assim, foi escolhida uma forma funcional similar à proposta por HSIEH *et al.* (2010), de modo que:

$$\langle C_{NE} \rangle_i = \langle C_{0,NE} \rangle_i + \frac{\langle C_{1,NE} \rangle_i}{T^2} \quad (4.31)$$

A equação de estado final foi alcunhada como σ -MTC.

4.4 Estimação de parâmetros

Com a equação de estado deduzida, a próxima etapa foi a obtenção dos parâmetros da σ -MTC por procedimento de estimação de parâmetros, visto que as informações obtidas com os perfis- σ não são suficientes para definir todos os parâmetros necessários. Esta etapa é crucial para o desempenho da equação de estado para tratar de misturas.

Neste trabalho, as moléculas foram consideradas linear equivalentes, ou seja, ℓ_i foi considerado zero para todas as moléculas. Acredita-se que isso não impacte o desempenho da equação de estado além de reduzir o número de parâmetros estimados. A equação final contém 4 parâmetros por componente, que são o volume molar de célula do componente i (v_i^*), dois parâmetros de energia de interação não eletrostática ($\langle C_{0,NE} \rangle_i$ e $\langle C_{1,NE} \rangle_i$) e o volume de compactação molar de um componente i ($v_{p,i}$). O valor de r_i foi obtido pela

expressão:

$$r_i = \frac{v_{p,i}}{v_i^*} \quad (4.32)$$

E q_i foi obtido através da Equação 4.24 pela consideração de que $\ell_i = 0$;

Em avaliações preliminares, foi verificado que o volume de compactação poderia ser calculado a partir do volume de van der Waals (V_{vdW}), obtidos a partir do banco de dados do DIPPR (DAUBERT e DANNER, 1995). Devido a isso, foi imposto que $v_{p,i} = 1,15V_{vdW}$ e isso reduziu o número de parâmetros estimados e melhorou a eficiência do procedimento de estimação. Com essa consideração, v_i^* , $\langle C_{0,NE} \rangle_i$ e $\langle C_{1,NE} \rangle_i$ foram estimados para um conjunto de 169 componentes puros a partir de dados experimentais de pressão de saturação reportados no banco de dados DIPPR (DAUBERT e DANNER, 1995) e volume de líquido saturado obtidos a partir da equação de Rackett. Para cada um dos compostos, até 100 dados experimentais foram utilizados na função objetivo, que foi expressa como:

$$F_{obj} = \frac{1}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} \omega_P \left(\frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right)^2 + \frac{1}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} \omega_V \left(\frac{V_i^{Rac} - V_i^{calc}}{V_i^{Rac}} \right)^2 \quad (4.33)$$

Na qual, $\omega_P = 100$ e $\omega_V = 1$. Estes valores foram escolhidos depois de uma análise preliminar onde priorizou-se o ajuste na pressão de modo a não se obter desvios irrealistas no volume. O procedimento de estimação foi realizado em ambiente MATLAB, utilizando a função *fminsearch*, que aplica o método busca direta de Nelder-Mead (LAGARIAS *et al.*, 1998) com tolerância absoluta igual a 10^{-4} para a função objetivo e tolerância relativa como 10^{-4} .

Para a avaliação dos erros foi considerado o desvio relativo médio para pressão de saturação ($|\Delta P/P|$) e para o volume de líquido saturado ($|\Delta V/V|$), que são descritos, respectivamente, como:

$$|\Delta P/P| = \frac{1}{n_d} \sum_{i=1}^{n_d} \frac{|P_i^{calc} - P_i^{exp}|}{P_i^{exp}} \quad (4.34)$$

$$|\Delta V/V| = \frac{1}{n_d} \sum_{i=1}^{n_d} \frac{|V_i^{calc} - V_i^{exp}|}{V_i^{exp}} \quad (4.35)$$

Para a qual, n_d é o número de dados experimentais, P_i e V_i são, respectivamente, a pressão de saturação e o volume de líquido saturado na condição experimental i , *calc* se refere a um dado calculado pela equação de estado e *exp* a um dado experimental.

Com os parâmetros obtidos e com as interações do perfis- σ , o desempenho da equação de estado em descrever dados experimentais de misturas foi analisado. Esse estudo é apresentado na próxima seção.

4.5 Métrica para analisar a capacidade preditiva de misturas

O desempenho da equação de estado foi comparado ao do modelo COSMO-SAC (MULLINS *et al.*, 2006) através do estudo de 97 sistemas binários em equilíbrio líquido-vapor (ELV), reportado por DANNER e GESS (1990), sendo 40 sistemas isobáricos e 57 isotérmicos. Todos estes dados são obtidos em condições de pressão baixa, nas quais o líquido pode ser considerado incompressível e os modelos de energia de Gibbs em excesso, como COSMO-SAC, podem ser devidamente aplicados. Ressalta-se ainda que, para o cálculo do ELV com o modelo de G^{exc} , foram necessárias funções para o cálculo de temperatura e pressão de saturação, visto que tais modelos não são capazes de fornecer informações de propriedades de substâncias puras. Tais informações foram retiradas do DIPPR (DAUBERT e DANNER, 1995).

Para a avaliação dos desvios de predição foram utilizados como métricas o desvio relativo médio para pressão ($|\Delta P/P|$) para sistemas isotérmicos, além do desvio relativo médio para temperatura ($|\Delta T/T|$) para os isobáricos:

$$|\Delta T/T| = \frac{1}{n_d} \sum_{i=1}^{n_d} \frac{|T_i^{calc} - T_i^{exp}|}{T_i^{exp}} \quad (4.36)$$

na qual T é a temperatura de equilíbrio na condição experimental i . Também foram avaliados os desvios absolutos médios para a composição da fase vapor ($|\Delta y_1|$):

$$|\Delta y_1| = \frac{1}{n_d} \sum_{i=1}^{n_d} |y_{1,i}^{calc} - y_{1,i}^{exp}| \quad (4.37)$$

na qual y_i é a fração molar do componente 1 na condição experimental i .

4.5.1 Cálculos de equilíbrio em condições de altas pressões

Modelos de coeficiente de atividade como o COSMO-SAC são desenvolvidos para fluidos incompressíveis e, desta forma, falham na descrição do comportamento de misturas em condições supercríticas. As equações de estado, no entanto, são adequadas para descrever fases fluidas e conseguem descrever o equilíbrio de líquido-vapor em baixas e altas pressões. Devido a isso, foram realizados estudos de equilíbrio líquido-vapor em sistemas em alta pressão de modo a testar a capacidade preditiva da equação de estado proposta.

Os resultados são apresentados no Capítulo 5.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

O presente capítulo apresenta os resultados da tese, bem como uma discussão dos mesmos. São mostrados, inicialmente, os resultados da estimação de parâmetros dos 169 componentes estudados, bem como uma avaliação dos parâmetros obtidos para algumas séries homólogas, chegando-se a expressões universais para obtenção dos parâmetros da equação de estado σ -MTC. Também são mostrados e discutidos os resultados de predição para 40 sistemas isobáricos e 57 isotérmicos, em equilíbrio líquido-vapor a baixa pressão, cujos dados experimentais são provenientes de DANNER e GESS (1990). Por fim, mostraram-se os resultados dos sistemas a alta pressão estudados, com destaque para sistemas contendo CO_2 . Além disso, ressalta-se que, buscando uma melhor descrição dos efeitos das ligações de hidrogênio no modelo COSMO-SAC, foi estudado o efeito de variações nos parâmetros relacionados a essas interações no COSMO-SAC, cujos resultados são apresentados no Apêndice B.

5.1 Estimação de parâmetros

A Tabela 5.1 apresenta os resultados de estimação de todos os 169 compostos estudados obtidos por métodos diretos em atmosférica MATLAB, como previamente discutido. Ressalta-se que foram testados também algoritmos de busca global, mas seu uso foi desencorajado pois os resultados obtidos foram similares ao do algoritmo de busca direta e o tempo computacional era muito elevado e, devido a isso, os resultados com tal abordagem não serão mostrados aqui.

Tabela 5.1: Parâmetros e desvios percentuais para pressão de vapor e volume de líquido saturado obtidos pela equação de estado gerada e a equação de estado de Peng-Robinson para as 169 substâncias estudadas.

Composto	$-C_{0,NE}/R$ (K)		$-C_{1,NE}/R$ ($10^6 K^3$)		v^* (cm^3/mol)	V_p (cm^3/mol)	Esse trabalho		Peng-Robinson	
							$ \Delta P/P $ %	$ \Delta V/V $ %	$ \Delta P/P $ %	$ \Delta V/V $ %
metano	309,59	0,24	0,24	6,29	19,61	0,73	12,02	0,59	7,69	
etano	376,14	0,63	0,63	6,28	31,44	1,46	7,17	1,40	5,40	
propano	416,89	0,80	0,80	6,87	43,21	0,54	6,75	0,96	5,02	
butano	458,07	1,30	1,30	7,93	54,97	0,63	6,08	0,80	4,34	
pentano	473,34	1,47	1,47	8,09	66,73	2,07	6,98	5,07	3,70	
hexano	510,04	2,45	2,45	9,43	78,50	1,40	7,74	3,73	2,38	
heptano	519,57	2,53	2,53	9,53	90,26	0,48	6,91	1,21	0,79	
octano	518,43	1,55	1,55	8,97	102,03	1,53	5,26	2,07	5,56	
nonano	516,41	0,93	0,93	8,56	113,79	1,20	2,96	2,75	6,13	
decano	526,33	1,29	1,29	8,87	125,58	2,97	2,18	5,26	10,25	
undecano	567,81	4,37	4,37	11,15	137,31	0,24	2,37	2,27	12,03	
dodecano	577,99	5,07	5,07	11,59	149,04	0,75	2,40	7,52	16,22	
tridecano	576,33	4,36	4,36	11,23	160,77	2,94	1,27	11,31	21,44	
tetradecano	584,72	4,75	4,75	11,56	172,62	1,16	3,34	16,04	26,69	
pentadecano	589,68	4,67	4,67	11,66	184,35	1,39	4,29	12,54	28,12	
hexadecano	591,66	4,61	4,61	11,65	196,19	1,77	6,25	18,94	31,65	
heptadecano	585,20	6,14	6,14	11,59	207,92	7,18	7,78	25,89	32,41	

Continua na próxima página

Tabela 5.1 – continuação da página anterior

Composto	$-C_{0,NE}/R$ (K)		$-C_{1,NE}/R$ ($10^6 K^3$)		v^* (cm^3/mol)	V_p (cm^3/mol)	Esse trabalho		Peng-Robinson	
							$ \Delta P/P $ %	$ \Delta V/V $ %	$ \Delta P/P $ %	$ \Delta V/V $ %
octadecano	596,25	5,30	11,88	219,65	4,13	7,61	19,20	34,05		
nonadecano	617,27	7,50	13,24	231,38	3,35	7,07	14,40	34,13		
eicosano	606,52	5,43	12,17	243,23	2,70	10,07	17,81	36,06		
heneicosano	615,31	5,44	12,61	254,96	10,24	9,43	20,81	40,26		
isobutano	445,83	1,11	8,05	54,96	1,80	7,95	4,35	6,09		
isopentano	481,89	1,58	8,89	66,72	0,24	5,45	0,52	4,19		
2-metilpentano	507,29	2,26	9,74	78,49	0,76	7,28	1,31	4,72		
2-metilhexano	519,22	2,61	10,01	90,25	0,32	5,17	1,44	3,61		
2-metilheptano	523,83	2,19	9,78	102,02	0,63	7,50	3,60	2,38		
2-metiloctano	526,01	1,99	9,56	113,78	1,15	5,42	1,63	3,67		
2-metilnonano	579,10	6,72	12,83	125,55	0,42	1,92	1,94	11,31		
3-metilpentano	516,32	2,53	9,99	78,49	0,42	8,14	1,33	6,32		
3-metilhexano	523,65	2,72	10,11	90,25	0,39	2,97	1,42	7,35		
3-metilheptano	529,33	2,43	9,99	102,02	0,52	2,30	3,97	8,09		
3-metiloctano	553,00	3,95	11,17	113,78	0,58	2,91	2,01	5,99		
3-metilnonano	559,13	3,92	11,19	125,55	0,52	0,95	1,58	8,93		
3-metilundecano	552,54	1,99	10,01	149,07	1,86	6,18	13,85	18,90		
neopentano	468,92	1,11	9,29	66,71	0,40	5,30	0,46	5,38		

Continua na próxima página

Tabela 5.1 – continuação da página anterior

Composto	$-C_{0,NE}/R$	$-C_{1,NE}/R$	v^*	V_p	Esse trabalho		Peng-Robinson	
	(K)	($10^6 K^3$)	(cm^3/mol)	(cm^3/mol)	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $
					%	%	%	%
2,2-dimetilbutano	518,84	2,47	10,91	78,48	0,71	6,92	3,60	5,14
2,3-dimetilbutano	523,84	2,59	10,58	78,48	0,58	6,65	1,16	5,93
3,3-dietilpentano	586,92	3,76	12,46	113,77	0,11	9,78	0,78	9,44
3-etilpentano	528,62	2,84	10,27	90,25	0,16	5,71	1,31	3,73
1-hepteno	551,99	1,76	9,02	86,25	0,62	8,29	1,73	3,32
2-metil-2-butene	514,78	0,98	7,30	62,66	1,72	4,19	4,15	6,66
isopreno	584,35	1,21	8,06	58,68	0,98	6,88	53,54	2,36
ciclobutano	495,83	1,29	6,77	47,06	0,45	4,72	1,50	4,90
ciclopentano	527,79	1,78	7,67	57,14	1,15	6,88	3,65	6,06
ciclohexano	569,66	3,61	9,92	70,61	0,84	3,98	1,95	5,17
cicloheptano	599,34	4,37	10,69	82,35	0,30	2,40	2,58	2,83
ciclooctano	633,72	5,46	11,75	94,12	0,45	2,66	6,03	4,41
metilciclopentano	550,43	2,88	9,32	69,20	0,40	7,64	3,10	5,21
benzeno	738,44	4,41	9,28	55,66	0,47	5,93	2,29	3,08
tolueno	658,92	0,01	7,20	68,44	2,87	5,12	3,63	1,84
etilbenzeno	698,49	3,72	9,71	80,20	0,20	6,78	1,85	1,07
1,4-dimetilbenzeno	704,51	4,53	10,22	81,26	1,78	5,47	2,13	4,09
metanol	732,82	0,99	4,36	24,97	0,89	2,63	5,08	31,08

Continua na próxima página

Tabela 5.1 – continuação da página anterior

Composto	$-C_{0,NE}/R$	$-C_{1,NE}/R$	v^*	V_p	Esse trabalho		Peng-Robinson	
	(K)	($10^6 K^3$)	(cm^3/mol)	(cm^3/mol)	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $
					%	%	%	%
etanol	653,72	0,30	4,47	36,73	0,53	1,83	1,87	13,91
propanol	632,89	2,14	5,33	48,50	1,70	2,93	10,69	4,41
butanol	636,37	3,47	6,30	60,26	2,44	5,83	15,42	2,49
1-pentanol	651,40	6,17	7,78	72,02	1,54	5,48	23,06	1,85
1-hexanol	646,44	5,29	8,00	83,79	3,67	6,75	28,00	2,41
1-heptanol	671,25	12,65	10,47	95,55	1,96	4,76	21,66	4,53
1-octanol	652,92	9,39	9,77	107,32	1,35	4,89	46,93	3,09
1-nonanol	674,89	11,24	11,13	119,08	3,96	8,81	18,00	2,17
1-decanol	689,45	15,55	12,79	130,85	1,96	13,03	33,09	3,95
1-dodecanol	676,18	14,78	12,57	142,61	6,51	14,31	70,00	14,43
1-undecanol	688,36	17,42	13,74	154,38	6,32	1,74	74,06	3,69
1-tridecanol	691,85	17,09	14,03	166,14	6,73	2,97	54,58	15,16
1-tetradecanol	682,51	14,86	13,45	177,91	8,42	4,71	58,07	18,33
1-pentadecanol	697,67	21,35	15,51	189,67	9,02	6,46	36,47	20,99
1-hexadecanol	726,14	22,59	16,88	201,43	2,88	4,14	53,86	23,57
1-heptadecanol	694,37	13,90	14,12	213,20	1,60	12,41	23,56	27,62
1-octadecanol	707,83	17,27	15,45	224,96	4,20	9,29	53,13	29,15
1-nonadecanol	707,03	16,34	15,41	234,60	6,45	9,94	36,20	26,85

Continua na próxima página

Tabela 5.1 – continuação da página anterior

Composto	$-C_{0,NE}/R$	$-C_{1,NE}/R$	v^*	V_p	Esse trabalho		Peng-Robinson	
	(K)	($10^6 K^3$)	(cm^3/mol)	(cm^3/mol)	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $
					%	%	%	%
1-eicosanol	704,87	17,18	15,59	248,49	3,17	13,30	59,07	32,58
2-propanol	582,93	-0,65	4,51	48,48	1,24	1,90	9,00	4,74
2-metil-1-propanol	624,82	8,39	7,19	60,25	3,64	6,26	25,49	2,43
terc-butil alcohol	580,92	5,78	6,99	60,24	1,70	6,26	12,17	2,31
ciclohexanol	618,22	-5,69	4,60	74,57	3,17	12,33	34,11	5,68
fenol	897,10	13,13	8,49	61,87	4,02	23,48	6,21	14,19
p-cresol	857,15	15,29	9,87	74,78	2,91	21,04	7,71	13,10
o-cresol	821,16	6,92	8,17	74,78	1,30	23,75	5,39	13,46
m-cresol	845,40	10,25	8,50	74,78	2,37	10,39	17,49	14,70
metanal	827,76	1,90	5,59	21,39	0,88	7,70	12,09	35,72
acetaldéido	967,72	8,23	10,85	33,13	3,89	9,51	11,17	36,94
propionaldeído	716,29	1,70	6,46	44,90	0,69	2,59	2,52	19,32
butiraldeído	754,24	5,14	9,48	56,66	0,83	2,03	2,27	10,18
valeraldeído	704,46	3,88	8,75	68,43	0,90	5,47	1,25	1,16
hexanal	695,20	4,77	9,39	80,19	1,11	4,76	1,42	1,03
heptanal	655,99	2,57	8,25	91,95	6,01	3,12	6,29	1,33
octanal	756,13	15,24	14,77	103,72	3,70	8,01	3,91	2,72
nonanal	731,02	12,03	13,69	115,48	6,55	6,74	6,84	2,25

Continua na próxima página

Tabela 5.1 – continuação da página anterior

Composto	$-C_{0,NE}/R$	$-C_{1,NE}/R$	v^*	V_p	Esse trabalho		Peng-Robinson	
	(K)	($10^6 K^3$)	(cm^3/mol)	(cm^3/mol)	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $
					%	%	%	%
decanal	668,66	5,14	10,34	127,25	2,51	4,00	3,27	6,99
undecanal	734,80	18,13	15,78	139,01	2,42	9,60	4,83	10,20
dodecanal	723,29	13,81	14,56	150,78	1,16	10,24	9,81	14,16
tridecanal	701,65	14,48	14,17	162,54	3,12	10,19	6,92	18,57
isobutiraldeído	648,72	2,11	6,76	56,66	2,34	4,52	3,22	5,42
acetona	747,55	1,41	6,29	44,90	1,69	2,16	1,91	25,90
2-butanona	714,34	1,52	7,12	56,66	2,60	3,05	2,44	12,06
2-pentanona	692,61	2,14	7,86	68,43	1,30	9,29	3,06	19,79
2-hexanona	688,07	2,69	8,51	80,19	1,12	3,78	3,86	5,90
2-heptanona	682,89	3,38	9,14	91,95	0,39	3,47	5,03	7,43
2-octanona	659,51	1,67	8,42	103,72	3,65	4,61	7,92	9,63
2-nonanona	672,74	3,27	9,60	115,48	2,80	4,28	4,65	7,95
dietil cetona	665,76	1,07	7,17	68,43	1,45	9,57	1,95	4,28
isobutil metil cetona	703,25	5,17	10,43	80,18	3,47	3,20	5,13	7,58
ciclohexanona	757,11	1,28	7,38	72,28	3,32	17,88	6,19	28,13
metil etil éter	544,59	1,55	6,24	47,46	5,25	6,09	18,11	3,12
dietil éter	548,63	1,23	7,14	59,23	1,75	5,60	5,00	2,91
etil propyl éter	572,24	2,72	8,78	70,99	1,46	9,70	3,83	7,58

Continua na próxima página

Tabela 5.1 – continuação da página anterior

Composto	$-C_{0,NE}/R$	$-C_{1,NE}/R$	v^*	V_p	Esse trabalho		Peng-Robinson	
	(K)	($10^6 K^3$)	(cm^3/mol)	(cm^3/mol)	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $
					%	%	%	%
butil etil éter	545,59	1,21	7,60	82,75	4,05	6,08	5,20	4,73
etil hexil éter	549,37	1,12	7,76	106,28	2,81	7,63	6,31	11,41
isopropil éter	550,19	1,93	9,37	82,73	3,22	5,80	3,44	3,81
acetato de metila	710,17	2,12	6,65	48,92	0,88	5,56	1,58	5,15
acetato de etila	676,03	2,37	7,22	60,69	0,96	5,67	3,75	6,92
acetato de propila	673,61	3,48	8,33	72,45	0,96	5,88	3,63	6,68
acetato de butila	615,98	-1,21	6,21	84,21	0,62	3,54	2,36	6,85
acetato de pentila	641,27	1,14	7,92	95,98	3,38	4,24	6,93	11,47
acetato de hexila	602,91	-0,65	6,71	107,74	0,81	6,14	1,87	11,90
acetato de heptila	632,29	1,43	8,30	119,51	2,76	5,80	3,42	12,48
acetato de octila	622,73	1,85	8,24	131,27	9,50	7,18	12,37	15,90
acetato de nonila	615,41	2,01	8,50	143,04	2,53	10,30	8,27	18,34
acetato de decila	638,17	8,13	10,68	154,80	11,34	5,76	12,59	18,41
acetato de vinila	695,63	2,67	7,55	56,67	2,45	5,89	3,67	11,46
ácido fórmico	1119,20	-1,64	6,08	26,15	0,85	37,80	12,19	176,13
ácido acético	901,77	-1,33	5,85	38,30	1,27	4,88	10,44	44,82
ácido propiônico	828,30	3,46	6,44	49,93	2,86	3,21	3,07	37,83
ácido butírico	681,96	-5,10	3,75	61,70	1,61	6,25	4,18	20,02

Continua na próxima página

Tabela 5.1 – continuação da página anterior

Composto	$-C_{0,NE}/R$	$-C_{1,NE}/R$	v^*	V_p	Esse trabalho		Peng-Robinson	
	(K)	($10^6 K^3$)	(cm^3/mol)	(cm^3/mol)	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $
					%	%	%	%
ácido pentanóico	729,04	4,81	6,38	73,46	2,53	4,37	7,61	24,38
ácido heptanóico	663,42	1,53	5,64	96,99	3,30	12,45	16,59	18,22
ácido octanóico	669,44	5,01	6,75	108,76	4,60	4,24	17,81	11,35
ácido nonanóico	681,85	6,89	7,78	120,52	3,18	2,98	19,92	13,06
ácido decanóico	660,63	16,88	8,81	132,28	8,61	6,12	28,16	21,51
ácido undecanóico	718,54	7,02	9,32	144,05	11,35	8,62	68,44	27,85
ácido dodecanóico	738,38	30,82	14,31	155,81	1,94	4,27	32,34	27,25
ácido tridecanóico	743,94	19,62	12,76	167,58	2,13	7,64	18,75	28,14
ácido tetradecanóico	732,70	15,13	12,00	179,34	6,15	9,80	45,36	31,98
ácido pentadecanóico	762,11	24,75	14,98	191,11	2,81	7,83	39,50	31,92
ácido hexadecanóico	721,20	10,59	11,54	202,87	4,95	14,45	41,46	36,21
ácido heptadecanóico	723,21	13,79	12,33	214,64	4,56	15,41	35,45	36,03
ácido octadecanóico	756,55	26,48	15,98	226,40	5,42	11,53	40,44	39,72
ácido nonadecanóico	1041,79	234,77	68,20	238,17	1,57	3,09	19,19	38,61
ácido eicosanóico	722,26	15,78	13,19	249,93	7,65	18,49	53,49	40,60
ácido cítrico	908,35	-4,41	3,47	103,95	6,02	35,42	123,72	13,08
1,4-dioxano	784,24	2,90	7,25	53,61	1,34	3,99	1,64	9,84
formato de butila	656,36	1,29	7,32	72,68	1,44	2,73	2,48	6,15

Continua na próxima página

Tabela 5.1 – continuação da página anterior

Composto	$-C_{0,NE}/R$	$-C_{1,NE}/R$	v^*	V_p	Esse trabalho		Peng-Robinson	
	(K)	($10^6 K^3$)	(cm^3/mol)	(cm^3/mol)	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $
					%	%	%	%
furfural	895,41	1,57	6,74	55,34	6,17	3,33	5,50	4,93
butilamina	596,30	0,48	6,10	63,14	3,44	12,97	6,17	17,23
piridina	847,55	5,29	8,30	52,33	0,88	12,25	5,38	7,16
dietilamina	566,73	1,79	7,57	64,26	1,54	5,94	3,33	4,76
acetonitrila	1022,53	1,77	6,86	32,63	1,50	6,84	8,90	84,86
acrilonitrila	959,67	5,44	9,16	40,37	7,87	9,59	13,66	44,10
nitrometano	988,46	3,80	6,77	35,04	0,91	3,64	11,00	33,95
nitroetano	856,20	2,39	6,75	46,81	2,32	12,31	15,18	12,32
nitrobenzeno	929,08	8,72	9,82	72,04	1,03	10,86	17,52	3,47
diclorometano	694,96	2,66	6,37	39,92	1,32	6,53	12,35	1,23
clorofórmio	652,13	3,19	7,35	50,03	1,25	13,84	7,16	14,70
tetracloreto de carbono	636,91	4,27	9,53	60,15	0,82	7,02	4,49	3,89
1,2-dicloroetano	724,28	1,62	6,76	50,26	1,04	2,49	5,44	8,60
tetracloro etileno	634,96	3,29	8,35	67,83	0,95	40,55	12,12	44,87
cloreto de butila	622,13	2,24	8,11	64,38	0,56	5,22	2,15	4,92
clorobenzeno	724,15	1,47	7,85	66,52	2,67	5,80	4,18	1,79
1-bromobenzeno	748,37	1,42	7,74	69,18	2,15	5,79	3,26	1,29
hexafluorobenzeno	513,40	1,75	6,91	72,73	0,28	2,30	0,83	5,32

Continua na próxima página

Tabela 5.1 – continuação da página anterior

Composto	$-C_{0,NE}/R$	$-C_{1,NE}/R$	v^*	V_p	Esse trabalho		Peng-Robinson	
	(K)	($10^6 K^3$)	(cm^3/mol)	(cm^3/mol)	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $	$ \Delta P/P $	$ \Delta V/V $
					%	%	%	%
tiofeno	799,89	5,91	9,24	50,07	1,16	1,76	4,80	7,39
iodeto de metila	851,25	5,24	9,67	37,78	2,05	20,76	16,10	23,06
iodeto de etila	664,79	0,29	6,28	49,54	1,75	18,98	11,71	22,14
disulfeto de carbono	614,71	1,32	5,68	35,88	0,79	4,52	1,87	4,55
amônia	921,79	3,41	5,56	15,87	4,78	7,29	3,36	18,26
dióxido de carbono	538,51	0,29	4,94	22,66	0,42	10,71	0,57	6,09
sulfeto de hidrogênio	705,67	1,66	6,49	21,53	1,25	6,42	2,96	8,24
água ¹	888,14	1,13	3,13	10,69	5,36	4,03	6,36	28,47
l-lisina	864,51	-9,86	5,70	101,80	1,23	8,39	10,57	5,64
média					2,49	7,47	13,09	14,71

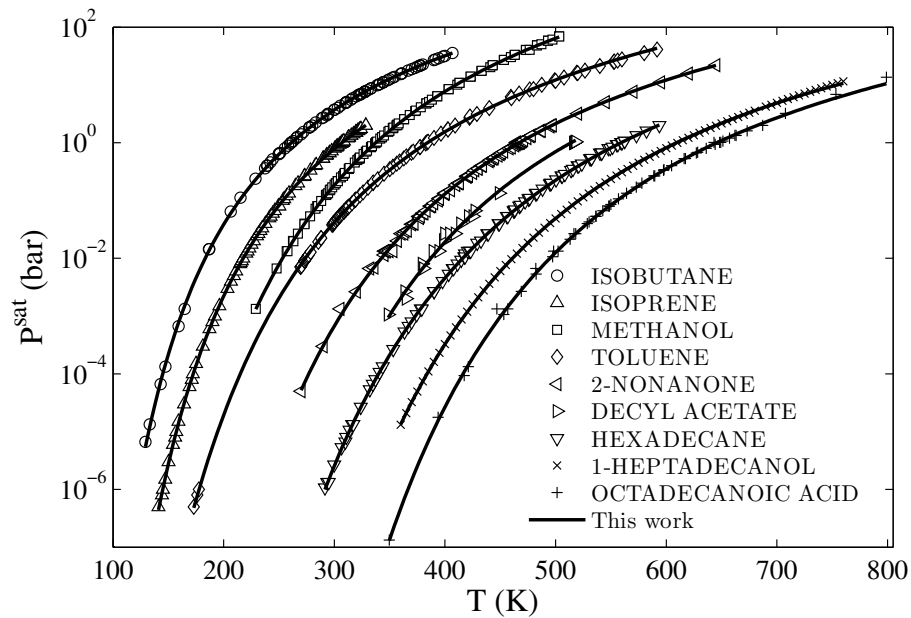
¹ V_p foi incluído na estimação de parâmetros para este componente

Como pode ser observado na Tabela 5.1, a média dos desvios relativos para pressão de saturação e volume de líquido saturado obtidas com a equação de estado proposta foram, respectivamente, 2,49% e 7,47%. O composto 3,3-dietilpentano apresentou a menor desvio relativo médio para P^{sat} (0,11%), enquanto, para o desvio relativo médio para V_l^{sat} , foi obtido para o composto 3-metilnonano (0,95%). Já para o ácido undecanóico e o tetracloroetileno foram observados os maiores desvios relativos médios para pressão de vapor e volume de líquido saturado, sendo, respectivamente, 11,35% para o ácido e 40,55% para o composto clorado. Por questões de comparação, os desvios obtidos pela equação de estado cúbica de Peng-Robinson também foram incluídos na Tabela 5.1 e foi verificado que a média dos desvios relativos médios para pressão de vapor e volume de líquido saturado foram 13,09% e 14,71%, respectivamente, sendo, como era previamente esperado, maiores do que os obtidos pela equação de estado proposta nesta tese. Ressalta-se que para a água, o volume molar de compactação foi também estimado, visto que a imposição utilizada para os outros compostos acabou gerando um $|\Delta V/V|$ muito elevado.

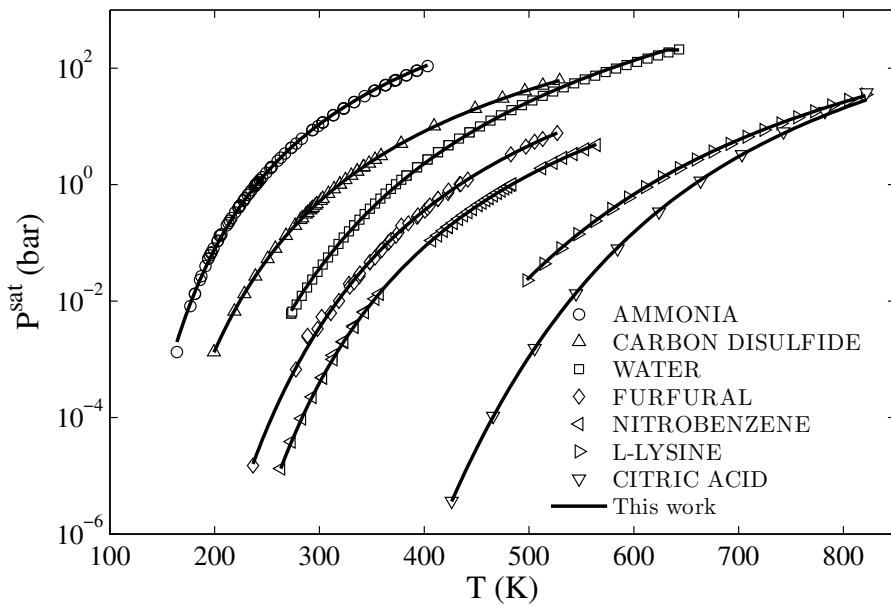
A Figura 5.1a mostra os cálculos da pressão de saturação utilizando a σ -MTC para diferentes substâncias orgânicas, com tamanhos e naturezas químicas distintas. Em geral, pode-se dizer que os resultados foram satisfatórios, com boa concordância com os dados experimentais. Para o decilacetato, por exemplo, os dados experimentais exibem uma grande incerteza que leva a um desvio relativo elevado (11,43%). Metanol mostrou os menores erros na Figura 5.1a (0,89%), seguido por isopreno (0,98%), 1-heptadecanol (1,60%), hexadecano (1,77%), isobutano (1,80%), 2-nonanona (2,80%), tolueno (2,87%), ácido octadecanóico (5,42%), e decilacetato (11,34%).

Já a Figura 5.1b apresenta as correlações para a pressão de vapor de outras substâncias, incluindo moléculas orgânicas e inorgânicas. Substâncias complexas como a l-lisina e ácido cítrico tiveram desvios baixos, mais especificamente, 1,23% e 6,02%, respectivamente. Furfural teve o maior desvio relativo (6,17%). Já o dissulfeto de carbono, nitrobenzeno, amônia e água tiveram desvios de 0,79%, 1,03%, 4,78% e 5,36%, respectivamente. Estes resultados também são satisfatórios quando comparados com outras equações de estado presentes na literatura.

Há pelo menos duas fontes de desvios na pressão de vapor na equação de estado proposta aqui. O primeiro está relacionado as incertezas experimentais, com dados com bastante variabilidade, o que pode acarretar em um aumento significativo do desvio relativo médio. Esse tipo de fonte é mais comum em moléculas maiores, e também afeta a equação de estado cúbica. Podem-se citar como exemplo, o decilacetato, cujos desvios relativos médios para pressão de vapor foram iguais a 11,34% para equação gerada neste trabalho e 12,59% para equação de estado cúbica de Peng-Robinson. Outra fonte de desvios são erros no perfil- σ apresentados no banco de dados de MULLINS *et al.* (2006). Incertezas nos cálculos DFT são esperadas para moléculas grandes, com um grande número de elétrons nas camadas de valência, que impactam no desempenho da equação de



(a)



(b)

Figura 5.1: Correlação para a pressão de vapor de alguns compostos utilizando a σ -MTC.

estado gerada. Pode ser o caso do heptadecano, cujo desvio relativo médio para pressão de saturação observado foi de 7,18%, superior ao observado para outros alcanos.

A Tabela 5.2 exibe os perfis- σ dos n-alcanos, do pentadecano ao nonadecano. Nela, pode-se perceber que o perfil- σ do heptadecano não segue o mesmo comportamento dos demais componentes. Em uma densidade de carga (σ) igual a $-0,001$, que está em negrito na tabela, o heptadecano tem a maior probabilidade de se encontrar um segmento com este valor da σ , fugindo do padrão da série homóloga.

Tabela 5.2: Probabilidades não nulas no perfil- σ de alguns alcanos de cadeia longa

σ (e/Å ²)	pentadecano	hexadecano	heptadecano	octadecano	nonadecano
-0,004	0,001649	0,001497	0,001431	0,001300	0,001320
-0,003	0,041057	0,039843	0,038237	0,038873	0,037325
-0,002	0,162377	0,161383	0,160041	0,160744	0,160792
-0,001	0,237770	0,240422	0,244693	0,242771	0,244351
0,000	0,189843	0,191578	0,191283	0,193587	0,193771
0,001	0,167475	0,166727	0,167958	0,166633	0,168314
0,002	0,107991	0,105790	0,104564	0,102241	0,101462
0,003	0,089945	0,090940	0,090506	0,091324	0,090390
0,004	0,001893	0,001820	0,001287	0,002527	0,002275

Após essa etapa, algumas avaliações de correlações de parâmetros nas séries homólogas foi estudada.

5.1.1 Séries homólogas

Foi analisada a possibilidade de se obter os parâmetros da equação de estado *a priori*, isto é, sem o uso de informações como pressão de vapor e densidade de componentes puros. Para isso, algumas séries homólogas foram estudadas: n-alcanos, do metano ao heneicosano; 2-metil alcanos, do isobutano ao 2-metilnonano; 3-metil alcanos, do 3-metil pentano ao 3-metil undecano; cicloalcanos, do ciclobutano ao ciclo-octano; 1-álcool, do metanol ao 1-eicosanol; aldeídos, do metanal ao tridecanal; cetonas, da acetona até 2-nonanona; éteres alifáticos, do metil-etil éter ao etil-hexil éter; acetatos, do metilacetato ao decilacetato, e ácidos n-alifáticos, do ácido fórmico ao ácido 1-eicosanóico. Os três parâmetros estimados de cada um dos componentes dessas séries homólogas foram avaliados em função do volume de van der Waals (V_{vdW}) e foram construídas funções universais para obtenção desses parâmetros *a priori*. Os resultados são mostrados e discutidos a seguir.

A Figura 5.2 mostra a correlação entre o parâmetro v^* adimensional, normalizado por V_{vdW} , contra V_{vdW} . É possível verificar, pela Figura 5.2, uma dependência entre os parâmetros v^* e V_{vdW} , próxima a uma distribuição hiperbólica, para todas as séries homólogas estudadas. Entretanto, alguns *outliers* podem ser encontrados. Com

esse conjunto de parâmetros foi possível obter uma função universal que está expressa pela linha contínua na Figura 5.2. A função que define a linha contínua é dada por $v^*/V_{vdW} = 0,0509 + 4,8587/V_{vdW}$, que também indica que quando o V_{vdW} cresce, v^* tende para 5% do valor do volume de van der Waals.

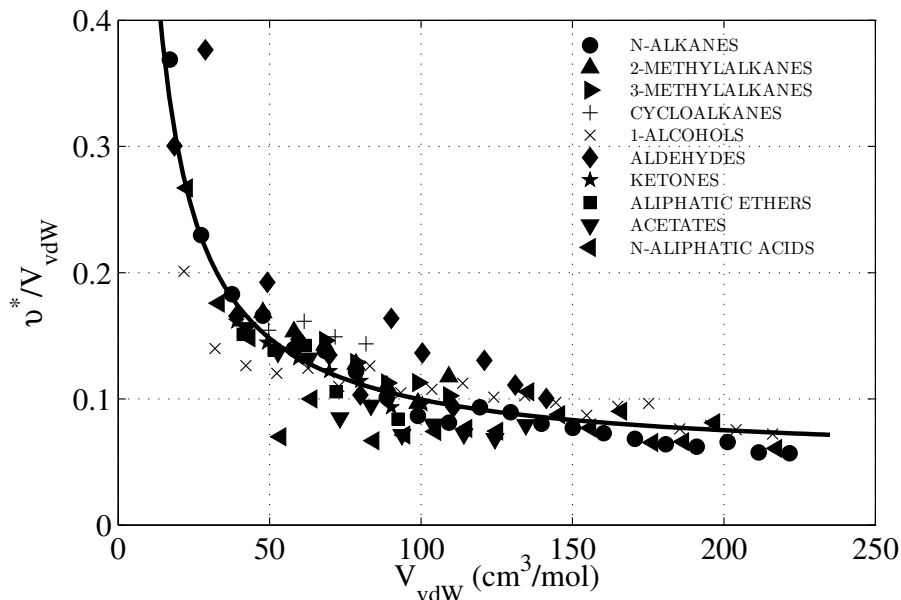


Figura 5.2: Comparação entre o parâmetro v^* adimensional para as séries homólogas dos n-alcenos (●), 2-metil-alcenos (▲), 3-metil-alcenos (▴), cicloalcenos (+), 1-alcóóis (×), aldeídos (◆), cetonas (*), éteres alifáticos (■), acetatos (▼) e ácido n-alifáticos(◄). A linha contínua representa a função $v^*/V_{vdW} = 0,0509 + 4,8587/V_{vdW}$.

A correlação entre os parâmetros $C_{0,NE}/RT_c$, ou seja, $C_{0,NE}$ adimensional, em função de V_{vdW} é exibida na Figura 5.3 para todas as séries homólogas estudadas neste trabalho. Apesar do parâmetro $C_{0,NE}$ ser utilizado para descrição de interações não-eletrostáticas, foi possível verificar que as séries não-polares como dos alcenos e cicloalcenos apresentaram valores inferiores de $-C_{0,NE}/RT_c$ quando comparado aos das séries polares. Ademais, o efeito do heteroátomo é reduzido com o aumento do tamanho da cadeia. A expressão universal encontrada para o parâmetro representado na Figura 5.3 é dada pela expressão $-C_{0,NE}/RT_c = 0,7821 + 19,9825/V_{vdW}$ e esta função é representada pela linha contínua nesta figura.

Na Figura 5.4, a correlação entre o parâmetro normalizado $C_{1,NE}/RT_c^3$ e o volume de van der Waals é exibida, sendo verificado que não foi possível encontrar um comportamento similar para as séries homólogas estudadas, com $C_{1,NE}/RT_c^3$ variando entre -0,05 e 0,10. Todavia, o valor médio $-C_{1,NE}/RT_c^3$ foi 0,0217 e representa razoavelmente a distribuição de parâmetros das séries. A linha contínua na Figura 5.4 representa a função $-C_{1,NE}/RT_c^3 = 0,0217$.

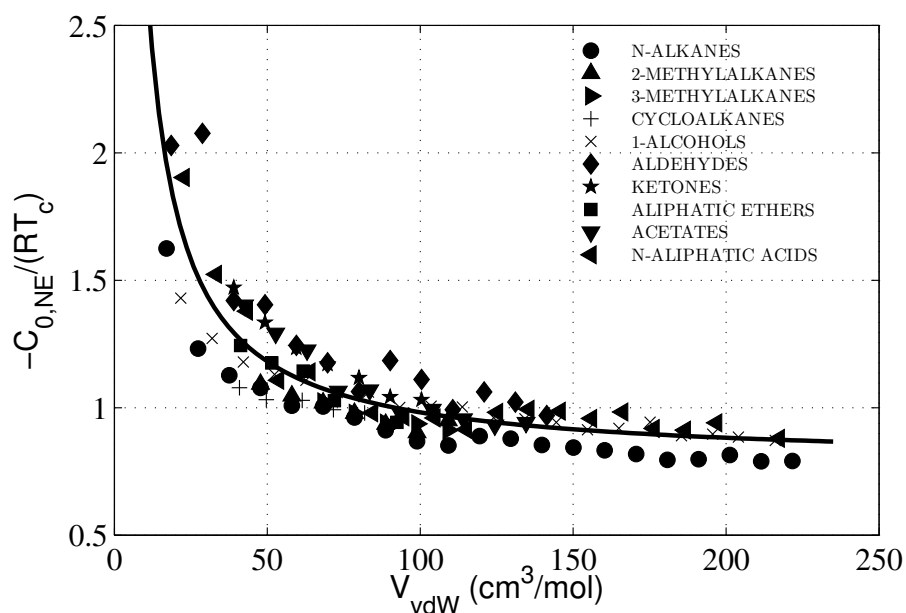


Figura 5.3: Comparação entre o parâmetro $C_{0,NE}$ adimensional para as séries homogêneas dos n-alcenos (●), 2-metil-alcenos (▲), 3-metil-alcenos (▶), cicloalcenos (+), 1-alcóis (×), aldeídos (◆), cetonas (★), éteres alifáticos (■), acetatos (▼) e ácido n-alifáticos (◄). A linha contínua representa a função $-C_{0,NE}/RT_c = 0,7821 + 19,9825/V_{vdW}$

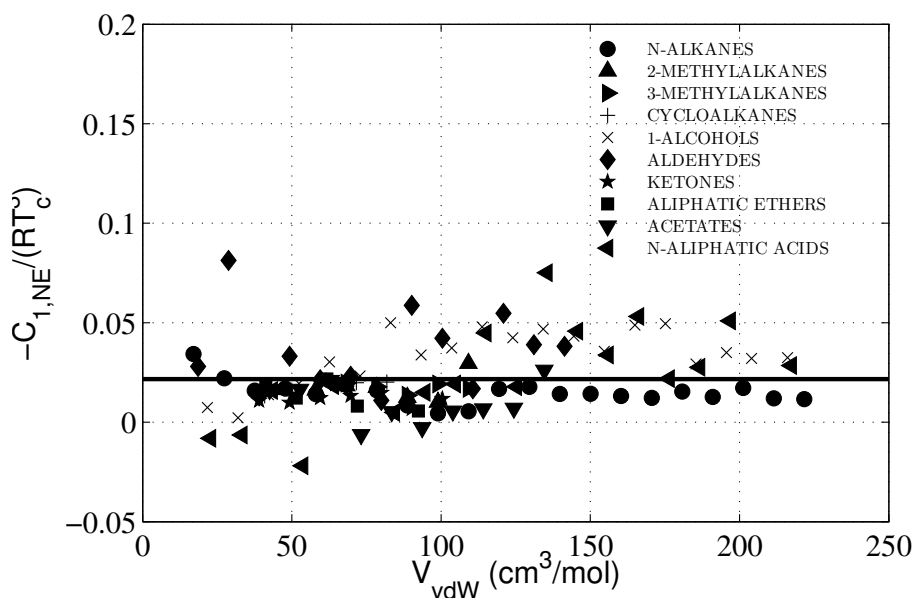


Figura 5.4: Comparação entre o parâmetro $C_{1,NE}/RT_c^3$ para as séries homogêneas dos n-alcenos (●), 2-metil-alcenos (▲), 3-metil-alcenos (▶), cicloalcenos (+), 1-alcóis (×), aldeídos (◆), cetonas (★), éteres alifáticos (■), acetatos (▼) e ácido n-alifáticos (◄). A linha contínua representa a função $-C_{1,NE}/RT_c^3 = 0,0217$

5.2 Cálculos preditivos de misturas binárias

5.2.1 Sistemas isobáricos

Mostram-se na Tabela 5.3 os desvios de predição na temperatura e na composição da fase vapor encontrados para os 40 sistemas isobáricos em equilíbrio líquido-vapor estudados, comparando as predições da equação de estado $\sigma - MTC$ e do modelo COSMO-SAC.

Tabela 5.3: Desvios na temperatura e na composição da fase vapor para os sistemas binários isobáricos em equilíbrio líquido-vapor

Componente 1	Componente 2	Este trabalho		COSMO-SAC	
		$ \Delta T/T \%$	$100 \Delta y_1 $	$ \Delta T/T \%$	$100 \Delta y_1 $
benzeno	tolueno	0,09	0,22	0,02	0,19
octano	etilbenzeno	0,18	0,91	0,12	0,48
isopreno	2-metil-2-butenos	0,12	0,36	0,10	0,39
tetraclorometano	benzeno	0,06	0,53	0,21	1,24
benzeno	acetona	0,72	2,91	0,57	2,33
benzeno	2-butanona	0,84	1,62	0,81	1,63
tetraclorometano	2-butanona	0,73	2,65	0,29	0,80
ciclohexano	2-butanona	1,07	6,48	0,27	2,02
heptano	2-butanona	1,17	5,08	0,54	2,26
tetraclorometano	furfural	2,18	4,41	0,61	1,25
tetraclorometano	acetona	0,90	3,85	0,37	1,64
benzeno	1,2-dicloroetano	0,11	0,25	0,08	0,19
tolueno	benzeno	0,24	0,51	0,13	0,40
etilbenzeno	acrilonitrila	0,16	1,34	0,54	1,98
2,3-dimetilbutano	clorofórmio	0,72	2,30	0,49	1,42
benzeno	etanol	1,13	6,40	1,17	5,97
benzeno	2-propanol	0,59	4,42	0,78	4,97
ciclohexano	piridina	0,55	2,26	0,17	0,99
octano	metanol	2,31	5,03	1,02	1,99
tetracloroetileno	etanol	1,57	6,57	0,99	3,88
aldeído propiônico	benzeno	0,02	0,14	0,04	0,21
acetona	acetato de vinila	0,33	1,06	0,32	1,12
acetona	acetato de propila	0,58	2,79	0,37	1,65
acetaldeído	acetato de vinila	0,46	1,27	0,48	0,91
acetaldeído	acetato de metila	0,20	0,35	0,17	0,19
acetaldeído	dietil éter	0,39	1,48	0,45	1,98

Continua na próxima página

Tabela 5.3 – continuação da página anterior

Componente 1	Componente 2	Este trabalho		COSMO-SAC	
		$ \Delta T/T \%$	$100 \Delta y_1 $	$ \Delta T/T \%$	$100 \Delta y_1 $
dietil ether	diclorometano	0,04	0,29	1,00	3,84
1,4-dioxano	2-propanol	0,25	2,33	0,13	1,46
etil propil éter	clorofórmio	0,23	0,85	1,73	5,41
dietil éter	clorofórmio	0,17	0,40	1,77	6,87
acetato de propila	1-propanol	0,34	2,13	0,15	1,22
acetato de butila	1-butanol	0,27	3,26	0,26	2,37
terc-butanol	1-butanol	0,17	0,70	0,20	0,87
etanol	2-propanol	0,03	0,74	0,03	0,72
água	metanol	0,14	0,60	0,05	0,38
água	2-propanol	0,64	3,90	0,48	4,12
água	etanol	0,72	3,26	0,43	2,50
formato de butila	ácido fórmico	0,21	1,50	0,49	2,21
ácido fórmico	ácido acético	0,51	2,53	0,59	2,67
diclorometano	ácido acético	0,65	1,59	0,93	1,18
média		0,55	2,23	0,48	1,95

A Tabela 5.3 mostra uma comparação entre o desempenho da equação de estado σ -MTC e o modelo COSMO-SAC. A média dos desvios absolutos percentuais na temperatura foi de 0,55% para a equação de estado e 0,48% para o modelo COSMO-SAC, enquanto a média do desvio absoluto na composição da fase vapor foi de 0,0223 e 0,0195 para a equação de estado e o modelo de energia de Gibbs em excesso, respectivamente. Como pode ser verificado, os desvios para equação de estado foram ligeiramente superiores para os casos isobáricos. Entretanto, tal modelo pode fornecer sozinho todas as informações necessárias para o cálculo do equilíbrio de fases, enquanto modelos de G^{exc} como o COSMO-SAC precisam de modelos para calcular a pressão de saturação de componentes puros.

A Figura 5.5 mostra o desempenho comparado entre o modelo COSMO-SAC e a equação de estado σ -MTC para o sistema benzeno(1)/tolueno(2) a 1,1032 bar.

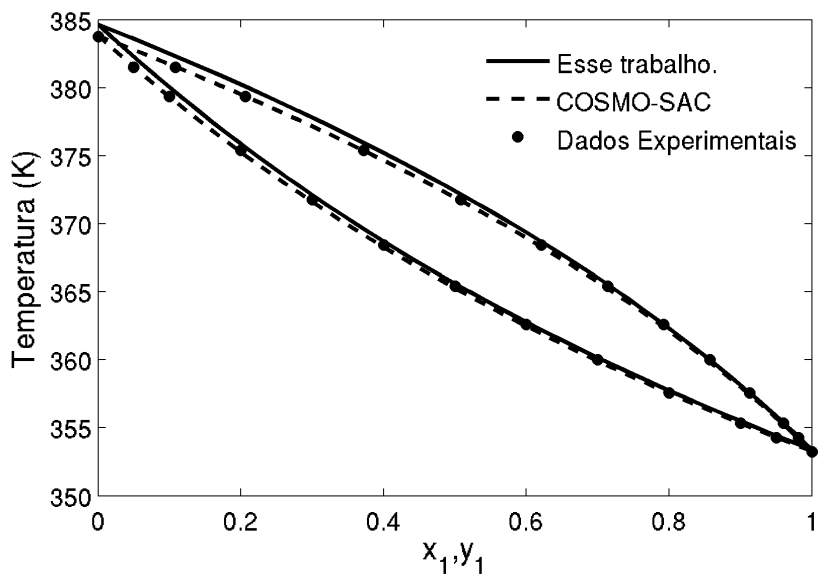


Figura 5.5: Predição do ELV para o sistema benzeno/tolueno a 1,0132 bar

Como pode ser notado na Figura 5.5, a equação de estado previu uma temperatura de saturação para o tolueno maior do que a observada experimentalmente. Foi devido a esse erro que a equação de estado apresentou desvios ligeiramente superiores do que os apresentados pelo modelo COSMO-SAC.

Outro sistema cuja equação de estado proposta não previu adequadamente a temperatura de saturação de um dos compostos foi o sistema octano (1)/etilbenzeno (2), a 1,0132 bar, apresentado na Figura 5.6.

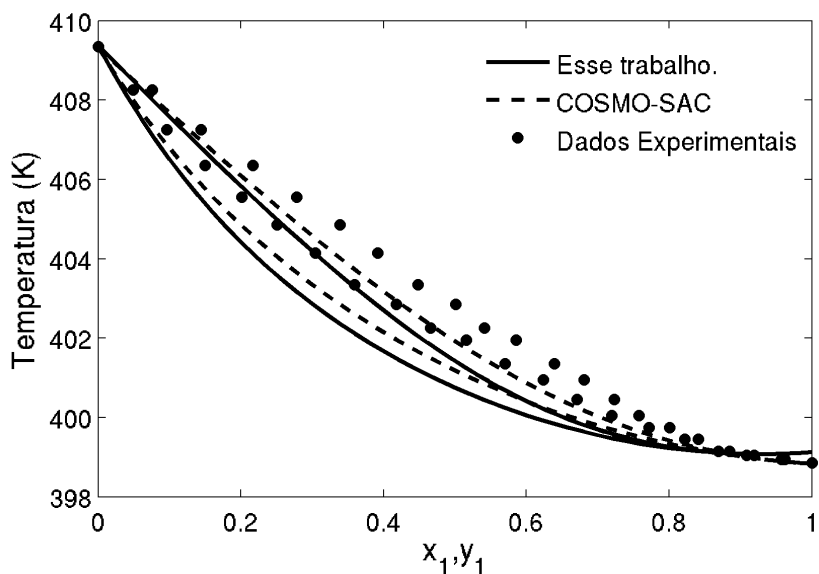


Figura 5.6: Predição do ELV para o sistema octano/etilbenzeno a 1,0132 bar

Além do erro na temperatura de saturação do octano, pela análise da Figura 5.6 pode-

se verificar que o comportamento qualitativo da equação de estado e do modelo COSMO-SAC foram bem próximos. Se a equação de estado tivesse predito corretamente as propriedades dos puros, os desvios de predição seriam similares.

Todavia, em alguns casos os erros na temperatura de saturação resultaram em um menor desvio de predição, como no caso do sistema tetracloreto de carbono (1)/benzeno (2), à pressão atmosférica, exibido na Figura 5.7.

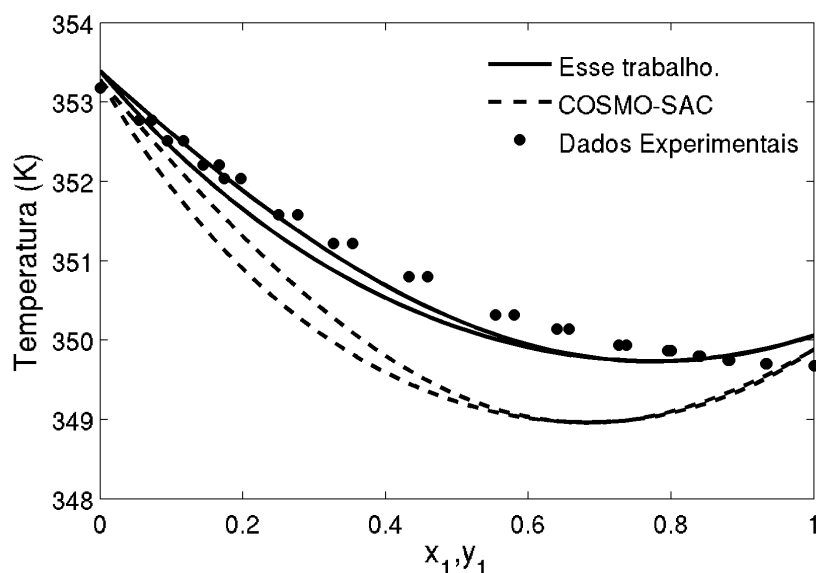


Figura 5.7: Predição do ELV para o sistema tetracloreto de carbono/benzeno a 1,0132 bar

Como pode ser observado para essa mistura na Tabela 5.3, o desvio absoluto percentual na temperatura foi de 0,06% para a equação de estado e 0,21% para o COSMO-SAC, enquanto o desvio absoluto na composição da fase vapor foi de $5,3 \times 10^{-3}$ e $1,24 \times 10^{-2}$, respectivamente. Todavia, olhando a Figura 5.7, pode-se verificar que a temperatura de saturação predita pela equação de estado ficou acima da observada experimentalmente para ambos os compostos. É possível notar também que o comportamento qualitativo apresentado pelo equação de estado é similar ao do modelo de G^{exc} .

Os sistemas binários apresentados nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam apenas compostos apolares. O sistema benzeno (1)/2-butanona (2) na pressão de 3,08 bar, possui um composto polar e um apolar. Os resultados de predição deste sistema estão mostrados na Figura 5.8.

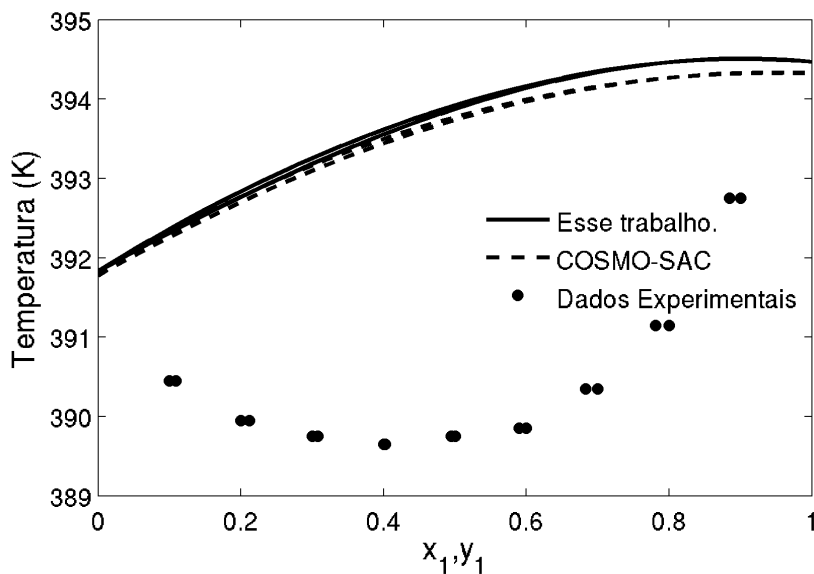


Figura 5.8: Predição do ELV para o sistema benzeno/2-butanona a 3,0811 bar

Pode-se verificar pela Figura 5.8 que ambos os modelos falharam ao tentar descrever o comportamento experimental. Ressalta-se que o comportamento predito pela equação de estado foi muito similar ao do modelo COSMO-SAC.

Diferenças significativas entre os modelos foram observadas em alguns sistemas contendo um componente polar e um apolar. Um exemplo no qual isso ocorre é o sistema ciclohexano (1)/2-butanona (2) a 1,0132 bar, que é mostrado na Figura 5.9.

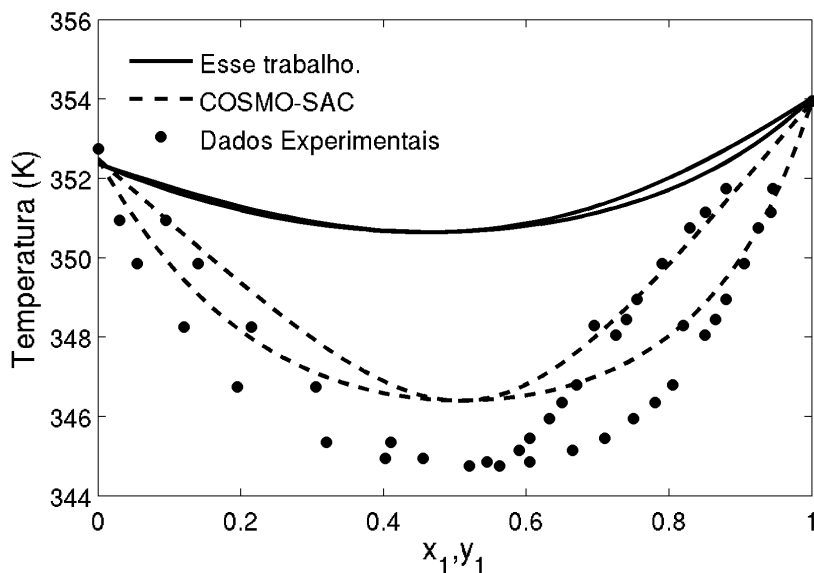


Figura 5.9: Predição do ELV para o sistema ciclohexano/2-butanona a 1,0132 bar

O modelo COSMO-SAC apresentou desvios de predição menores do que o observado para equação de estado na Figura 5.9. Verifica-se que os compostos presentes neste sis-

tema possuem uma grande diferença nos valores de $\langle C_{0,NE} \rangle_i$ e de v_i^* dos dois compostos, sendo o parâmetro de energia de interação não eletrostática do ciclohexano 25% maior, em valor absoluto, do que o encontrado para 2-butanona e o volume molar de célula, 30% menor.

Para o sistema tolueno (1)/ 1,2-dicloroetano (2) à pressão atmosférica, que é mostrado na Figura 5.10, pode-se verificar que ambos os modelos apresentaram boa capacidade para prever o ELV neste sistema. As pequenas diferenças podem ser atribuídas ao desvio na temperatura de saturação do tolueno. Foi verificado que ao ser melhor ajustado, o comportamento da σ -MTC e do COSMO-SAC apresentariam os mesmos desvios.

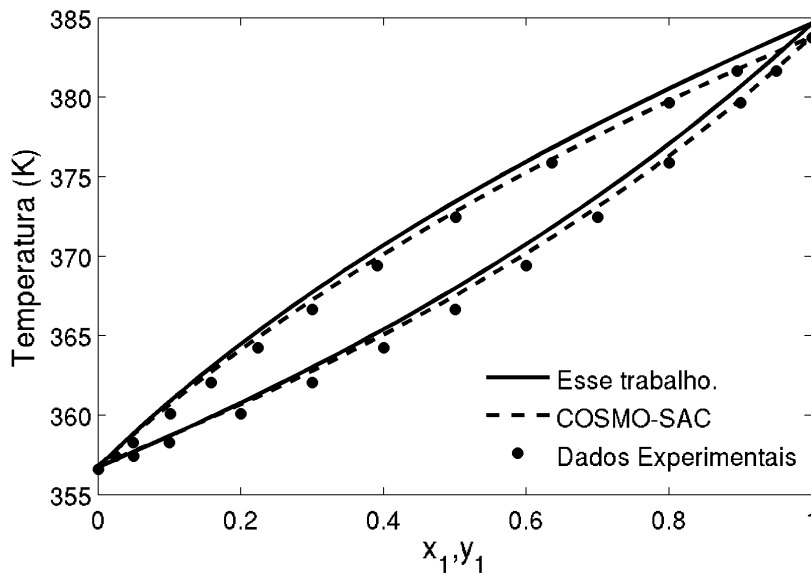


Figura 5.10: Predição do ELV para o sistema tolueno/1,2-dicloroetano a 1,0132 bar

Outro sistema no qual o modelo COSMO-SAC e a equação de estado apresentaram diferenças foi o benzeno (1)/ 2-propanol (2), à pressão atmosférica, apresentado na Figura 5.11, na qual se nota que a equação de estado apresentou menores desvios de predição. Para este sistema há também uma grande diferença nos valores dos parâmetros de puros, com o v_i^* do benzeno sendo aproximadamente o dobro do valor obtido para o 2-propanol, e o $\langle C_{0,NE} \rangle_i$ do composto aromático sendo 26% maior (em valores absolutos) do que o do álcool.

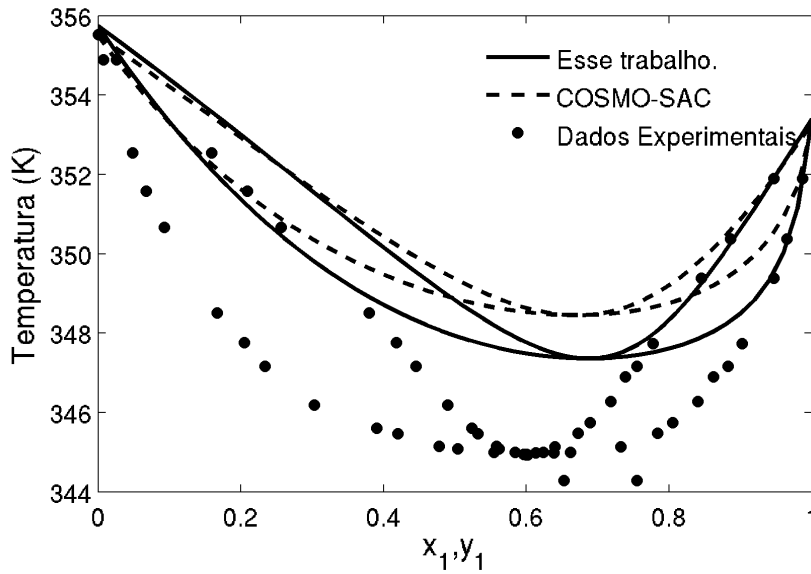


Figura 5.11: Predição do ELV para o sistema benzeno/2-propanol a 1,0132 bar

O sistema aldeído propiônico (1)/ acetona (2), a pressão atmosférica, apresentado na Figura 5.12. Como pode ser observado, ambos os modelos apresentaram bons resultados de predição. O mesmo ocorre para a Figura 5.13, que apresenta os dados do sistema acetona (1)/ acetato de propila (2) em pressão atmosférica.

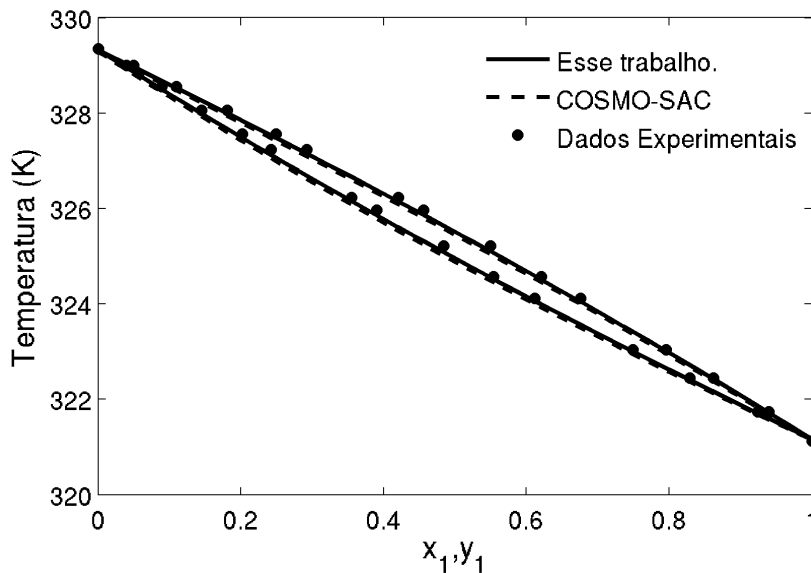


Figura 5.12: Predição do ELV para o sistema aldeído propiônico/acetona a 1,0132 bar

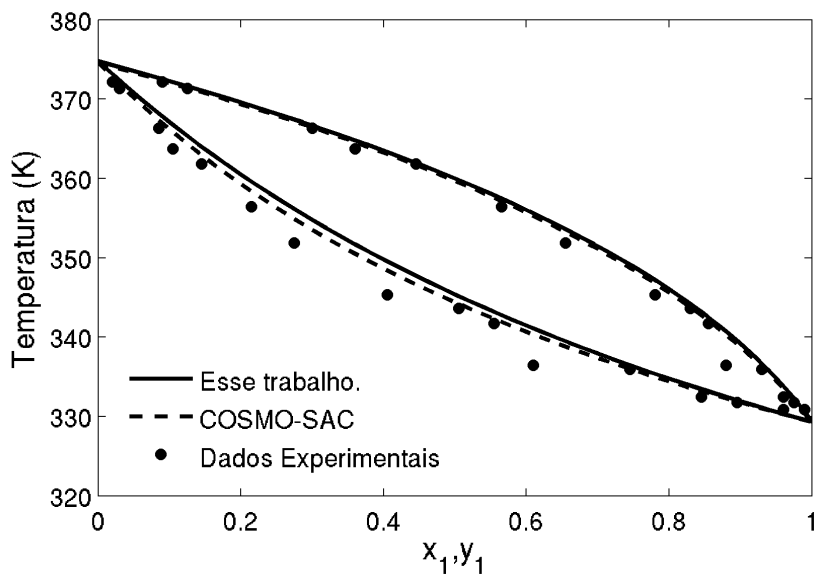


Figura 5.13: Predição do ELV para o sistema acetona/acetato de propila a 1,0132 bar

Diferenças significativas entre os dois modelos foram encontradas em sistemas contendo compostos clorados em moléculas com um átomo de carbono. A literatura cita a dificuldade das versões mais antigas dos modelos COSMO-SAC em representar compostos clorados (LIN e SANDLER, 2002; MULLINS *et al.*, 2006), que surge devido à alta probabilidade de se encontrar segmentos com densidade de carga fortemente negativa, que pode levar a um mal cômputo das interações intermoleculares. A Figura 5.14 mostra os resultados para o sistema dietil éter (1)/ diclorometano (2) a 0,990 bar.

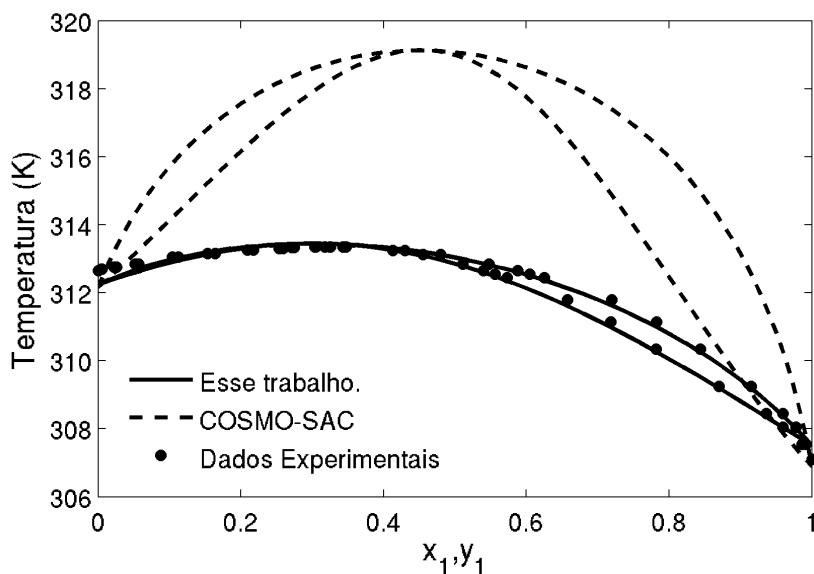


Figura 5.14: Predição do ELV para o sistema dietil éter/diclorometano a 0,99019 bar

Nota-se, pela Figura 5.14 que a equação de estado conseguiu representar os dados

experimentais satisfatoriamente enquanto o modelo COSMO-SAC superestimou as temperaturas de equilíbrio. Acredita-se que o termo $\langle C_{NE} \rangle$ é o responsável por melhorar a descrição das interações intermoleculares na equação de estado, visto que este está relacionado a interações intermoleculares. Outro exemplo de sistema no qual isso ocorre é apresentado na Figura 5.15.

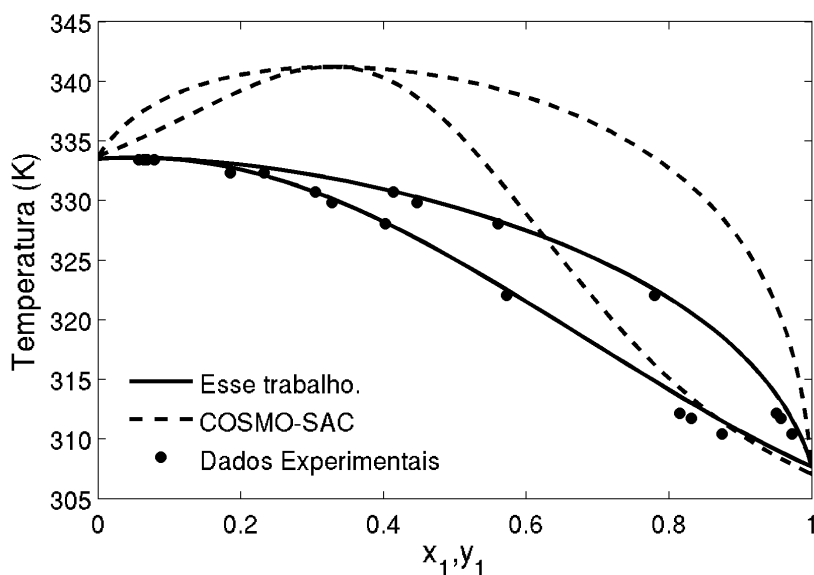


Figura 5.15: Predição do ELV para o sistema dietil éter/clorofórmio a 0,99592 bar

O sistema dietil éter (1)/ clorofórmio (2), a 0,996 bar, é exibido pela Figura 5.15, na qual é possível notar que o modelo COSMO-SAC superestimou as temperaturas de equilíbrio, assim como no caso anterior. Nota-se ainda que o modelo de G^{exc} previu, erroneamente, um ponto de azeótropo na mistura.

Destaca-se também, o sistema água (1)/metanol (2), a pressão atmosférica, apresentado na Figura 5.16. Ambos os modelos apresentaram bom desempenho para predição do ELV nesse sistemas com dois compostos polares. Enfatiza-se que um pequeno erro na predição da temperatura de saturação foi o que resultou na diferenças de comportamentos preditos pelos dois modelos.

A Figura 5.17 mostra o sistema metanoato de terc-butila (1)/ ácido fórmico a pressão atmosférica. Ambos os modelos não conseguiram representar adequadamente o ELV para este sistema. Todavia é possível notar grande diferença das curvas de líquido e vapor de ambos os modelos. Enfatiza-se que apesar do erro na predição da temperatura de saturação do composto éster em ambas as abordagens, não se acredita em reduções significativas nos desvios das propriedades de misturas apenas pela redução deste erro na saturação.

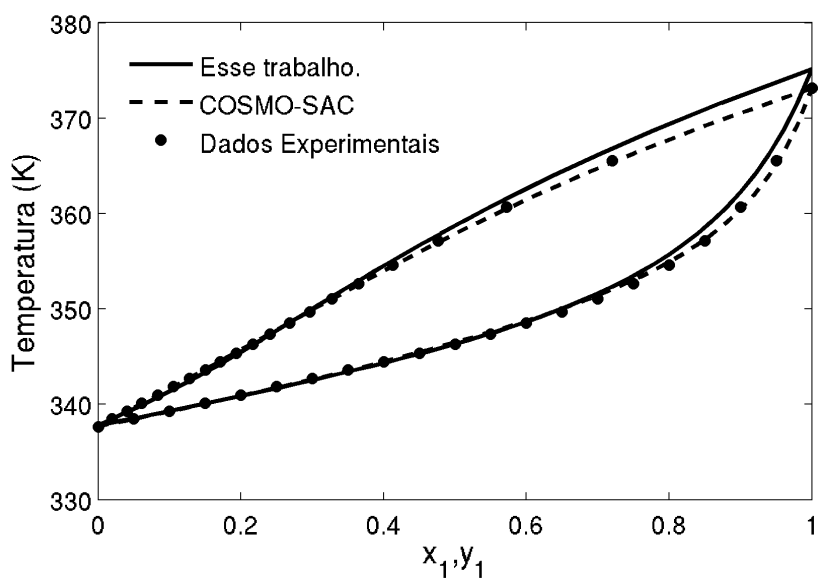


Figura 5.16: Predição do ELV para o sistema água/metanol a 1,0132 bar

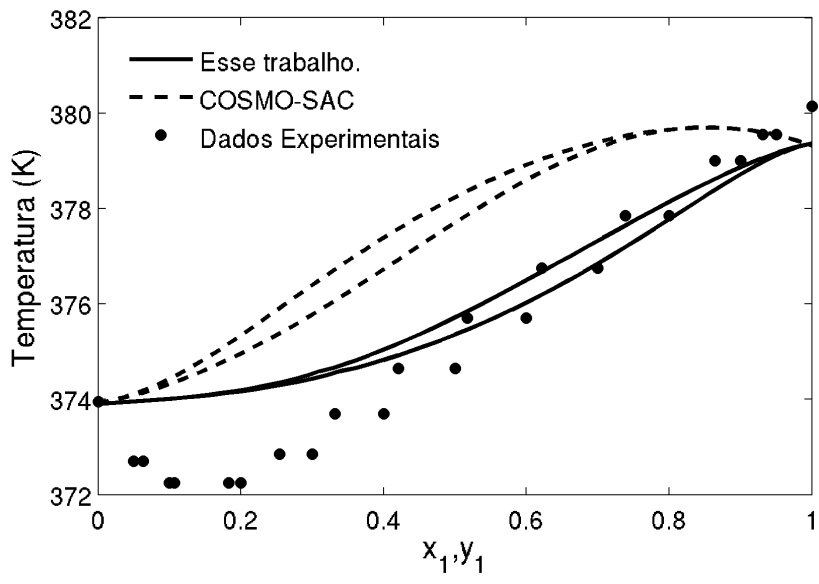


Figura 5.17: Predição do ELV para o sistema metanoato de terc-butila/ácido fórmico a 1,0132 bar

A Figura 5.18 exibe o sistema diclorometano (1)/ ácido acético a 1,032 bar. Nota-se que para este sistema, ambos os modelos se adequaram bem aos dados, com uma ligeira vantagem para o σ -MTC.

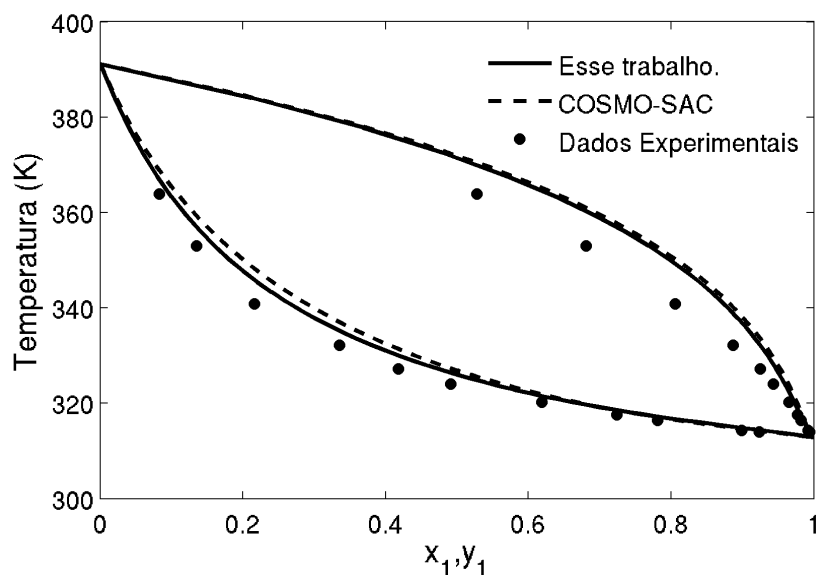


Figura 5.18: Predição do ELV para o sistema diclorometano/ácido acético a 1,0132 bar

5.2.2 Sistemas isotérmicos

Além dos sistemas isobáricos, foram avaliados os sistemas binários isotérmicos em ELV e os resultados são apresentados na Tabela 5.4. Nela são exibidos os desvios de predição na pressão e na composição da fase vapor encontrados para os 57 sistemas isotérmicos estudados, comparando as predições da equação de estado σ -MTC e do modelo COSMO-SAC.

Tabela 5.4: Desvios na pressão e na composição da fase vapor para os sistemas binários isotérmicos em equilíbrio líquido-vapor

Componente 1	Componente 2	Este trabalho		COSMO-SAC	
		$ \Delta P/P $ %	$100 \Delta y_1 $	$ \Delta P/P $ %	$100 \Delta y_1 $
etilbenzeno	heptano	0,27	0,25	0,23	0,38
1-hepteno	tolueno	3,79	0,88	2,47	0,86
heptano	1,4 dimetilbenzeno	1,68	0,64	1,46	0,48
benzeno	ciclohexano	0,93	0,33	4,47	1,44
metil-ciclopentano	benzeno	1,27	0,56	4,16	1,57
ciclohexano	tolueno	2,05	0,88	2,34	0,74
hexafluorobenzeno	tolueno	11,16	3,47	10,46	3,30

Continua na próxima página

Tabela 5.4 – continuação da página anterior

Componente 1	Componente 2	Este trabalho		COSMO-SAC	
		$ \Delta P/P $ %	$100 \Delta y_1 $	$ \Delta P/P $ %	$100 \Delta y_1 $
dissulfeto de carbono	ciclohexano	9,29	3,04	5,79	1,85
dissulfeto de carbono	ciclopentano	7,38	2,80	5,97	2,38
dissulfeto de carbono	tetraclorometano	8,58	2,38	6,46	1,77
hexafluorobenzeno	1,4 dimetilbenzeno	20,27	4,14	16,26	3,48
hexafluorobenzeno	ciclohexano	19,33	8,34	19,16	8,23
tolueno	4-metil-2-pentanona	3,79	0,85	3,03	0,87
tolueno	2-pentanona	4,62	1,34	3,32	1,30
benzeno	tiofeno	3,05	0,65	1,67	0,65
hexafluorobenzeno	isopropil éter	7,44	2,64	8,27	2,77
heptano	tiofeno	1,59	0,97	1,99	1,35
heptano	3-pentanona	8,95	4,21	4,43	1,89
decano	acetona	25,82	0,46	7,41	0,16
benzeno	dietilamina	2,72	1,30	0,52	0,46
tolueno	nitrobenzeno	4,75	0,38	5,07	0,70
heptano	cloreto de butila	3,88	0,80	0,57	0,96
ciclopentano	clorofórmio	4,53	1,52	2,31	0,93
etilbenzeno	nitrobenzeno	5,35	1,11	6,38	1,19
benzeno	nitrometano	9,04	4,39	4,66	1,91
benzeno	terc-butanol	9,35	4,10	9,44	4,24
heptano	etil iodide	5,77	2,85	3,75	1,83
octano	piridina	7,65	2,56	1,01	0,68
ciclohexano	etanol	17,16	7,67	10,22	3,54
pentano	1-butanol	20,43	2,49	16,17	1,59
hexafluorobenzeno	1-propanol	21,44	4,65	16,05	4,53
hexafluorobenzeno	metanol	12,36	3,57	6,51	2,48
aldeído propiônico	2-butanona	0,64	0,14	0,51	0,35
dietil éter	acetona	4,86	1,72	4,62	1,73
dietil éter	iodeto de metila	5,15	1,78	8,28	3,47
acetona	clorofórmio	11,05	2,54	20,36	6,84
etil acetate	2-propanol	3,81	2,51	2,80	1,92
dietil éter	etanol	30,85	4,28	18,05	2,34
furfural	etanol	13,67	4,45	19,69	6,55
acetona	metanol	15,93	5,46	5,95	2,19
1,4-dioxana	metanol	20,74	8,77	10,50	3,88
1-propanol	2-metil-1-propanol	2,83	0,66	2,03	0,76

Continua na próxima página

Tabela 5.4 – continuação da página anterior

Componente 1	Componente 2	Este trabalho		COSMO-SAC	
		$ \Delta P/P \%$	$100 \Delta y_1 $	$ \Delta P/P \%$	$100 \Delta y_1 $
metanol	2-metil-1-propanol	9,40	1,41	3,37	0,63
etanol	2-metil-1-propanol	7,14	1,65	5,93	1,63
dietilamina	etanol	16,33	5,89	9,19	4,49
etanol	acetonitrila	2,85	2,05	4,48	2,25
bromobenzeno	ciclohexanol	1,83	1,10	3,19	1,85
1,2-dicloroetano	2-metil-1-propanol	11,99	3,11	9,65	2,93
metanol	1,2-dicloroetano	13,75	6,74	16,34	7,32
água	piridina	16,87	4,04	5,78	3,76
hexano	nitroetano	16,37	4,77	3,03	0,71
2-metilpentano	nitroetano	15,32	3,57	2,80	0,53
nitroetano	octano	9,20	5,96	3,24	1,57
metanol	ciclohexano	23,31	17,82	11,99	8,09
água	ciclohexanona	36,97	17,63	21,05	8,83
tetrachlrometano	ácido acético	4,20	3,40	18,88	4,97
clorobenzeno	ácido propiônico	3,38	5,79	7,45	6,34
média		9,90	3,39	7,21	2,57

Observam-se na Tabela 5.4 médias do desvio relativo percentual na pressão de 9,90% para a equação de estado σ -MTC e 7,21% para o modelo COSMO-SAC e como média do desvio absoluto para fração molar da fase vapor, 0,034 e 0,026, respectivamente. Como no caso isobárico, os maiores desvios foram encontrado na equação de estado σ -MTC.

A Figura 5.19 mostra o comportamento observado para o sistema heptano (1)/etilbenzeno (2) a 327,76 K. Como pode ser verificado, o desempenho da σ -MTC e do COSMO-SAC foram similares, não sendo observadas diferenças. Já para o sistema benzeno (1)/ciclohexano (2), a 313,15K, que é exibido na Figura 5.20, isso não foi observado. Como pode ser notado pela Figura 5.20, a equação de estado σ -MTC realizou melhor a predição do ELV do sistema, apesar do desvio apresentado na pressão de saturação do ciclohexano. O modelo COSMO-SAC previu uma maior pressão do que o observado experimentalmente. O mesmo ocorreu para o sistema metil-ciclo pentano (1)/ benzeno (2), a 313,14 K, que é mostrado na Figura 5.21.

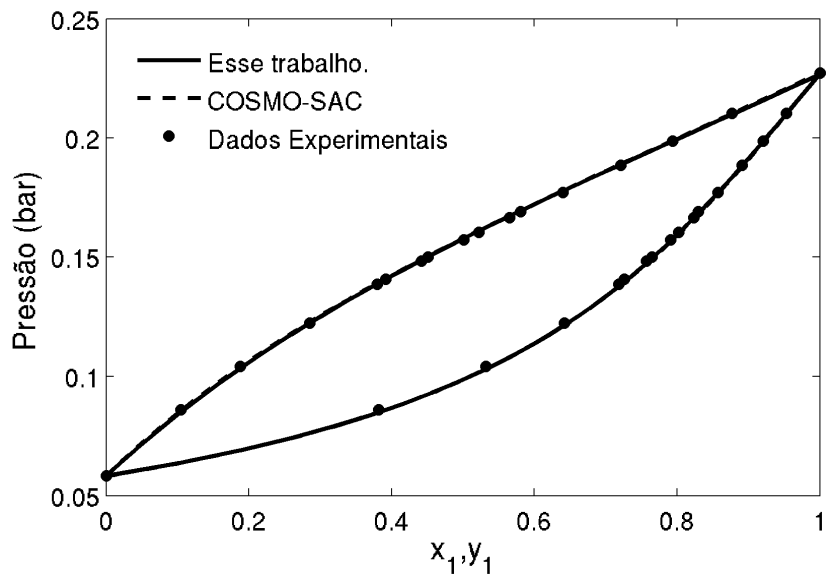


Figura 5.19: Predição do ELV para o sistema heptano/etilbenzeno a 327,76 K

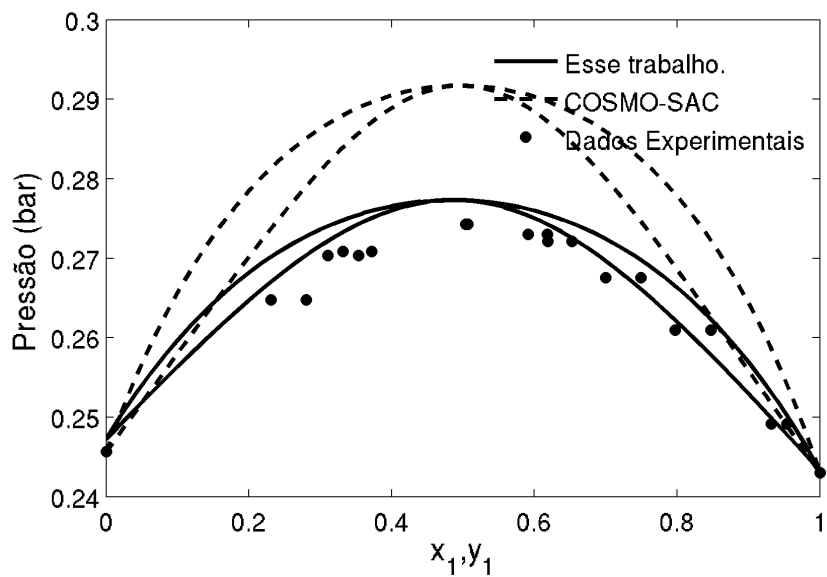


Figura 5.20: Predição do ELV para o sistema benzeno/ciclohexano a 313,15 K

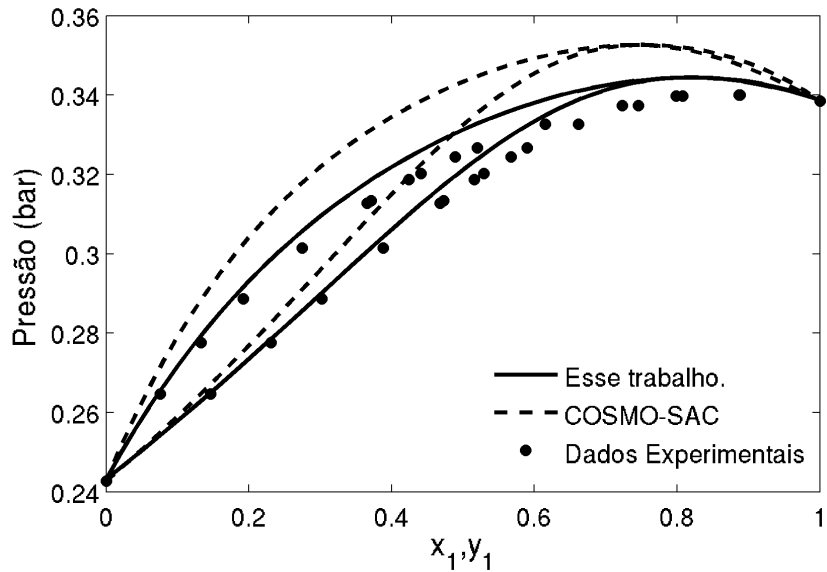


Figura 5.21: Predição do ELV para o sistema metil-ciclopentano/benzeno a 313,14 K

Nota-se, pela Figura 5.21, que o a equação de estado σ -MTC apresentou menores desvios de predição. De fato, os desvios o COSMO-SAC foram quase 4 vezes maiores para pressão e 3 vezes maiores para a composição da fase vapor do que os encontrados utilizando a σ -MTC.

A Figura 5.22 mostra o sistema ciclohexano (1)/tolueno (2) a 298,15 K. Verifica-se que há diferenças entre a predição do ELV apresentadas para a equação de estado σ -MTC e o modelo COSMO-SAC, todavia ambos conseguiram reproduzir satisfatoriamente o comportamento experimental.

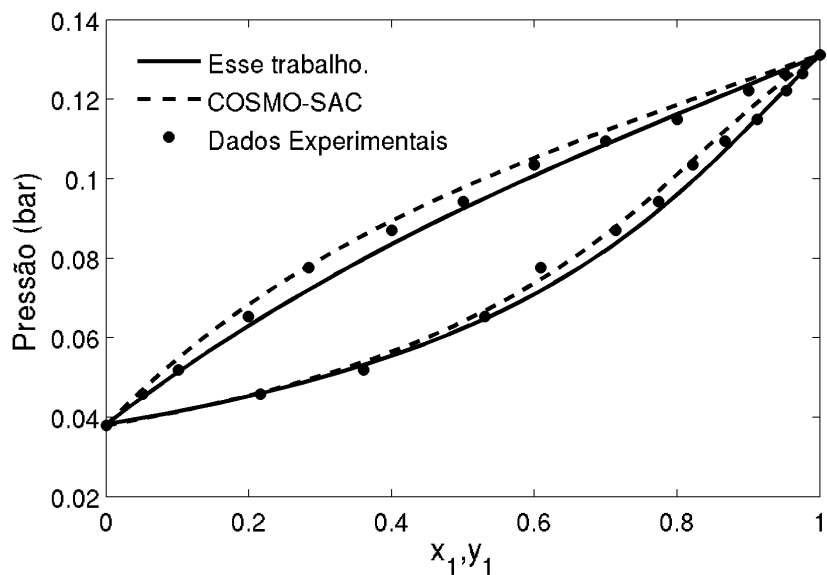


Figura 5.22: Predição do ELV para o sistema ciclohexano/tolueno a 298,15 K

A Figura 5.23 exhibe os resultados para o sistema hexafluorobenzeno (1)/ciclohexano

(2), a 303,15 K e pode-se verificar nela que ambos os modelos falharam ao descrever o ELV para tal sistema.

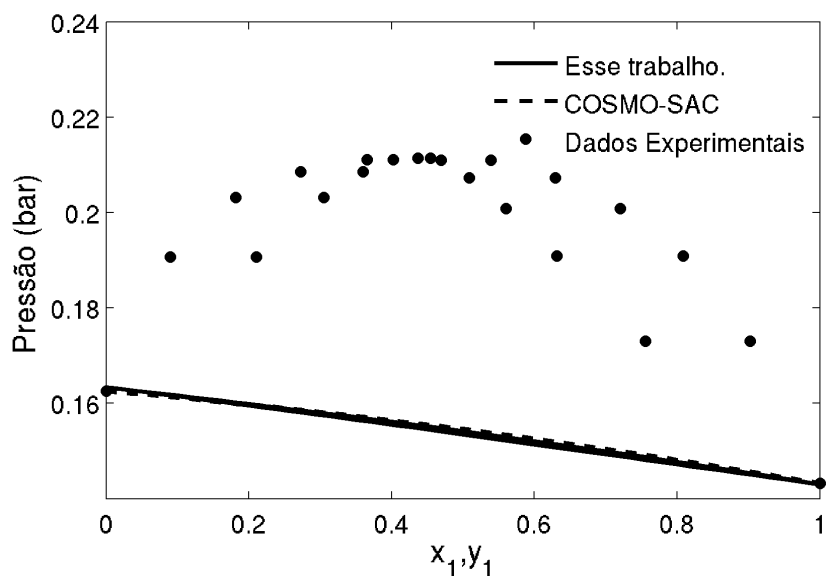


Figura 5.23: Predição do ELV para o sistema hexafluorobenzeno/ciclohexano a 303,15 K

Além disso, ainda pela Figura 5.23, verifica-se que as curvas de líquido e vapor são praticamente indistinguíveis para ambos os modelos.

Já para o sistema heptano (1)/tiofeno (2), a 328,15 K, o modelo COSMO-SAC obteve mais sucesso para predição do ponto de azeótropo, como pode ser verificado na Figura 5.24.

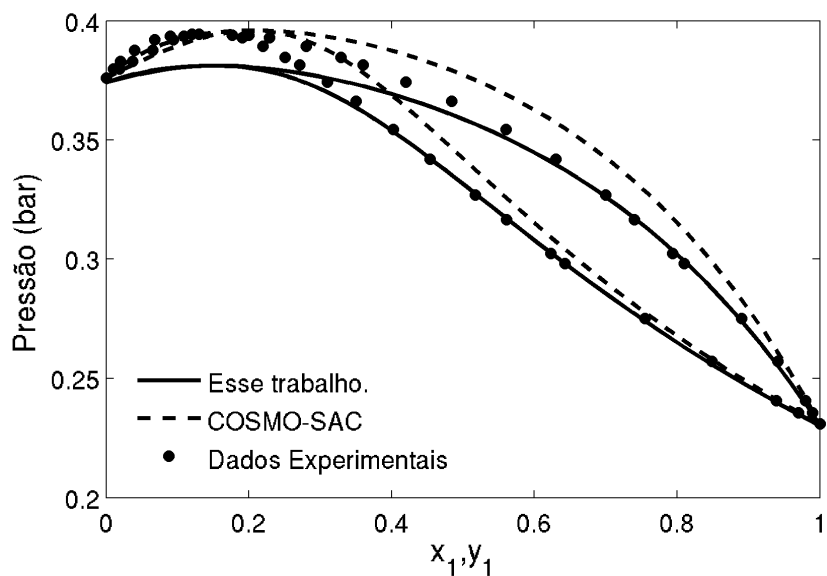


Figura 5.24: Predição do ELV para o sistema heptano/tiofeno a 328,15 K

Todavia, para o sistema exibido na Figura 5.24 os desvios da equação de estado σ -

MTC foram menores do que os apresentados pelo COSMO-SAC, como pode ser observado na Tabela 5.4. A Tabela 5.4 mostra que os desvios para equação de estado foram 1,59% para pressão e $9,70 \times 10^{-3}$ para fração de vapor, enquanto que o modelo de G^{exc} foram, 1,99% e $1,35 \times 10^{-3}$, respectivamente.

A Figura 5.25 exhibe o a predição do ELV a 353,15 K para o sistema heptano (1)/dietil cetona (2). Nela é possível verificar que o modelo COSMO-SAC apresentou menores desvios para este sistema quando comparado à σ -MTC. O valor de $\langle C_{NE} \rangle_i$ do heptano é 22% menor, em módulo, o volume molar de célula é 30% maior do que os valores encontrados para a dietil cetona. Acredita-se que essa diferença tenha causado as discrepâncias entre o COSMO-SAC e a σ -MTC.

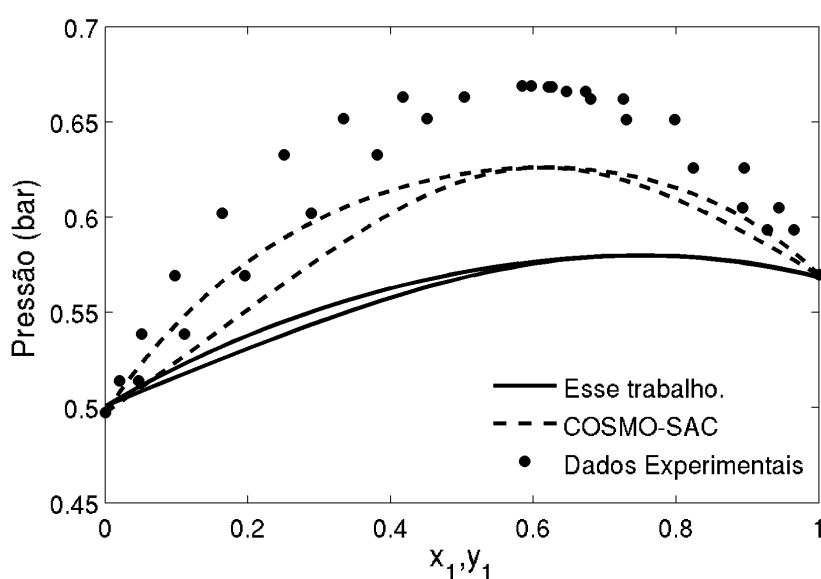


Figura 5.25: Predição do ELV para o sistema heptano/dietil cetona a 353,15 K

Pequenas diferenças entre a equação de estado σ -MTC e o modelo COSMO-SAC podem ser observadas para a predição do ELV para o sistema tolueno (1)/nitrobenzeno (2) a 373,15 K, que é apresentado na Figura 5.26. Ambos os modelos previram satisfatoriamente o comportamento experimental.

O sistema heptano (1)/cloreto de butila (2) a 323,15 K é mostrado na Figura 5.27. Devido a um erro na predição da pressão de vapor do composto clorado, a predição da pressão do ELV pela equação de estado σ -MTC foi prejudicada. Todavia, o comportamento predito não ficou tão distante dos dados experimentais. Um melhor ajuste no comportamento dos puros poderia reduzir os desvios de pressão. Já para a composição da fase vapor, o modelo COSMO-SAC teve desvios ligeiramente superiores ao observado pela equação de estado, como pode ser verificado na Tabela 5.4.

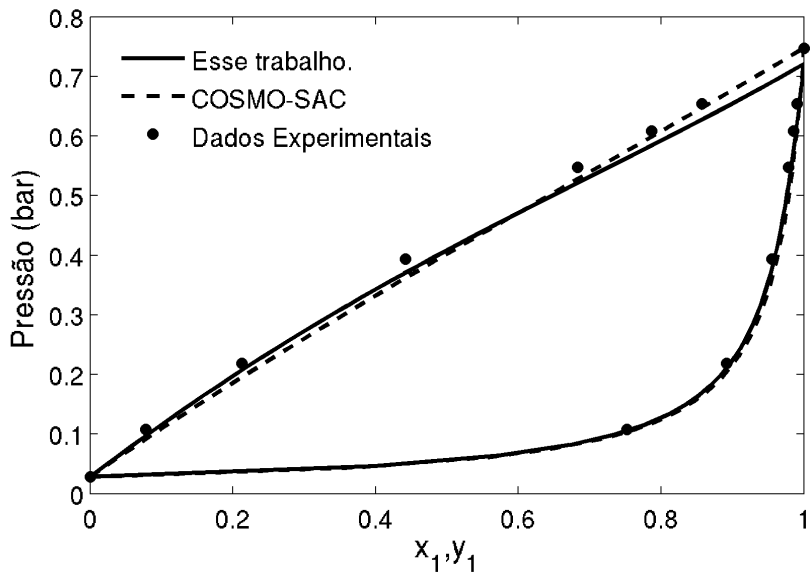


Figura 5.26: Predição do ELV para o sistema tolueno/nitrobenzeno a 373,15 K

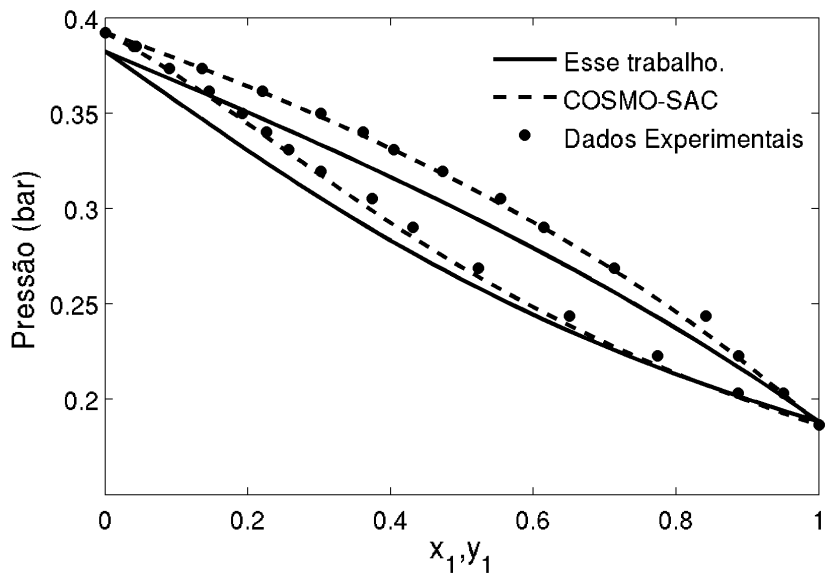


Figura 5.27: Predição do ELV para o sistema heptano/cloreto de butila a 323,15 K

Para o sistema octano (1)/piridina (2), na temperatura igual a 353,15K, o modelo COSMO-SAC apresentou menores desvios de predição. A Figura 5.28 exhibe o sistema supracitado, no qual é possível observar claramente a diferença de desempenhos entre a equação de estado σ -MTC e o COSMO-SAC. Quanto aos parâmetros da equação de estado, ressalta-se que o volume molar de célula obtido para ambos os compostos foi muito similar, em torno de $8,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, entretanto o $\langle C_{NE} \rangle_i$ da piridina foi, em módulo, 63% maior do que o encontrado para o octano. Essa diferença pode ter sido a responsável pelos desempenhos tão distintos entre os dois modelos. Há também uma diferença entre os volumes de compactação, mas esta diferença é levada em conta pelo modelo COSMO-SAC.

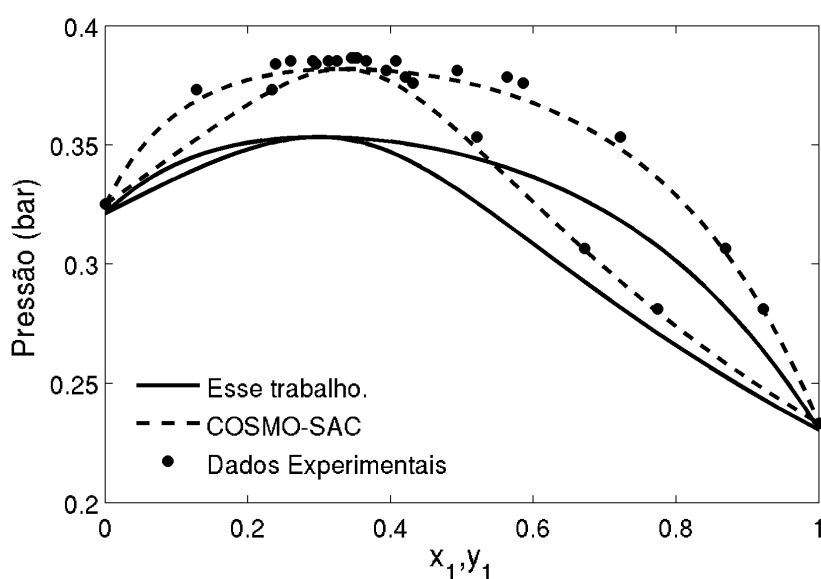


Figura 5.28: Predição do ELV para o sistema octano/piridina a 353,15 K

Para o sistema aldeído propiônico (1)/2-butanona (2), a 318,15 K, que é exibido na Figura 5.29, poucas diferenças entre o comportamento predito pela σ -MTC e o COSMO-SAC puderam ser observados. Ambos os modelos apresentaram desvios pequenos.

Para o sistema dietil éter (1)/iodeto de metila (2), a 308,15 K, apresentado na Figura 5.30, os comportamentos dos dois modelos foram muito discrepantes, apresentando desvios opostos em relação a lei de Raoult. Nota-se, pela Figura 5.30, que a equação de estado σ -MTC apresentou desvios para as pressões de saturações de ambos os compostos e que se tais erros fossem reduzidos, o desempenho da equação de estado seria muito mais próximo da realidade experimental. Para estes dois compostos há uma diferença grande entre os parâmetros de interação não eletrostática, com o $\langle C_{NE} \rangle_i$ do dietil éter sendo, aproximadamente, 36% menor do que o observado para o iodeto de metila, em módulo. Ou seja, o composto polar apresentou menor valor para a constante da energia de interação não eletrostática, o que foi oposto ao observado para o sistema da Figura 5.28.

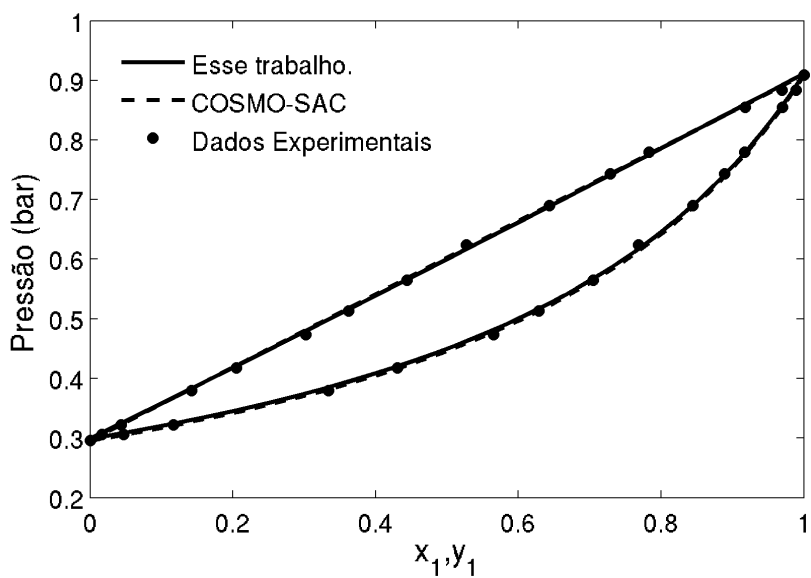


Figura 5.29: Predição do ELV para o sistema aldeído propiônico/2-butanona a 318,15 K

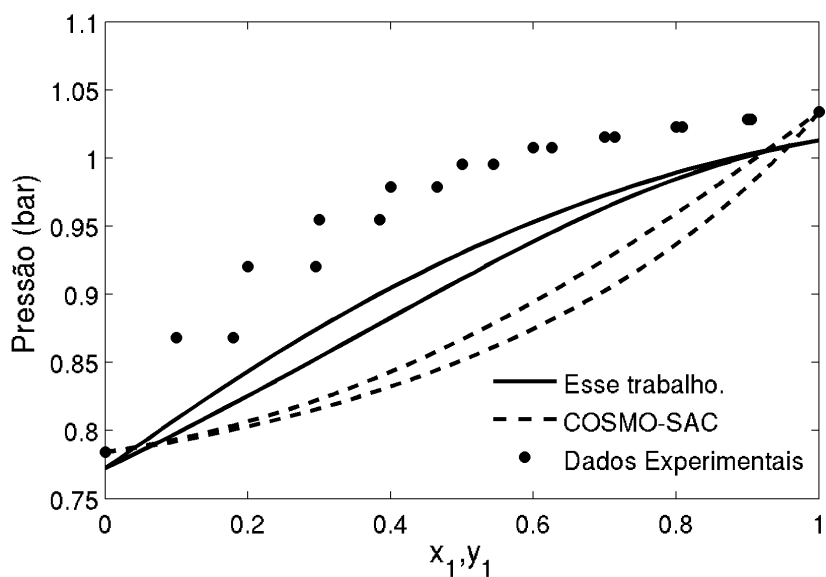


Figura 5.30: Predição do ELV para o sistema dietil éter/iodeto de metila a 308,15 K

A Figura 5.31 apresenta o sistema acetona (1)/clorofórmio (2) a 308,15 K, na qual é possível verificar que ambos os modelos consideraram as interações mais atrativas do que o observado experimentalmente. No entanto, a equação de estado σ -MTC apresentou menores desvios de predição se comparada ao modelo COSMO-SAC para este sistema.

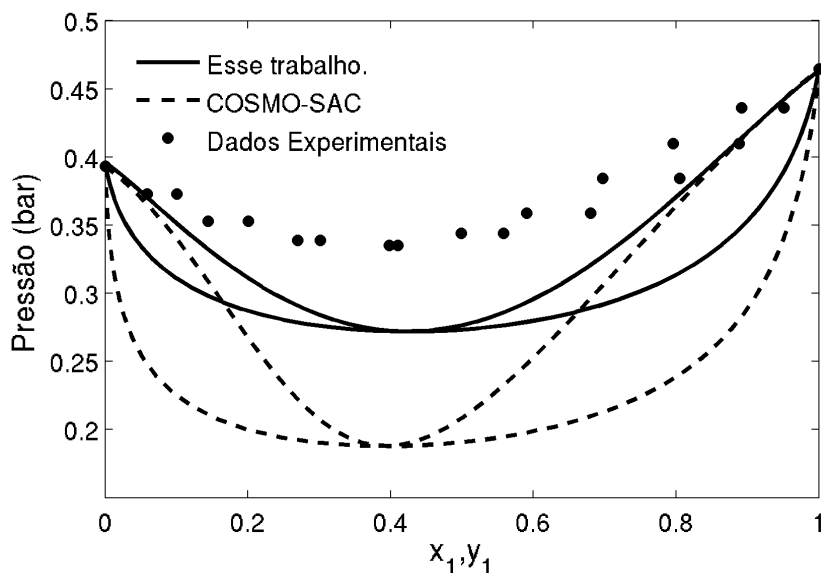


Figura 5.31: Predição do ELV para o sistema acetona/clorofórmio a 308,15 K

A predição do ELV para o sistema furfural (1)/ etanol (2), a 338,15 K, é apresentada na Figura 5.32.

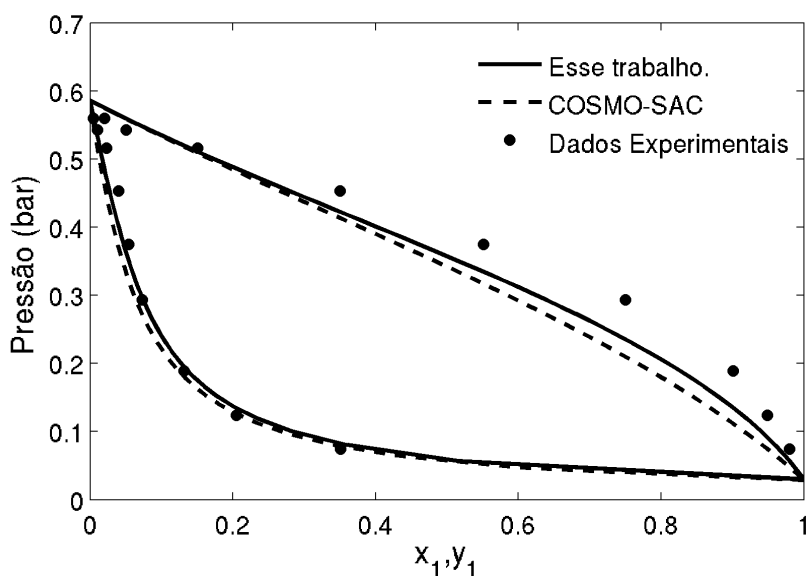


Figura 5.32: Predição do ELV para o sistema furfural/etanol a 338,15 K

Apesar dos desvios elevados apresentados na Tabela 5.4, pode-se verificar, pela Figura 5.32, que ambos os modelos descreveram bem qualitativamente o comportamento

experimental. Ressalta-se que a equação de estado σ -MTC teve desvios menores do que o modelo COSMO-SAC.

Para o sistema acetona (1)/metanol (2), na temperatura de 328,15 K, mostrado na Figura 5.33, nota-se que o modelo COSMO-SAC exibiu um desvio positivo da lei de Raoult, enquanto a equação de estado σ -MTC apresentou desvios negativos. Quanto aos parâmetros destes componentes para equação de estado, o volume molar de célula da acetona é 30% maior do que o do metanol, todavia os parâmetros de interação não eletrostática são muito próximos.

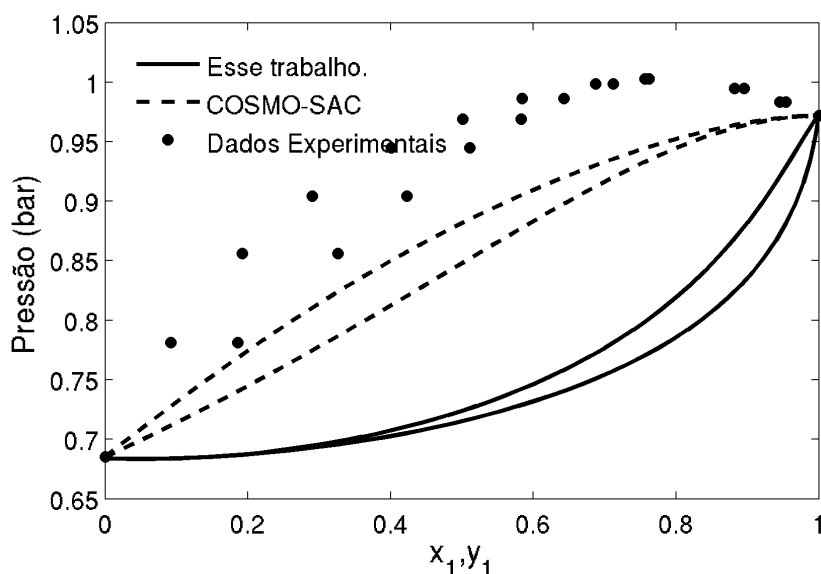


Figura 5.33: Predição do ELV para o sistema acetona/metanol a 328,15 K

A Figura 5.34 mostra o sistema etanol (1)/ 2-metil-1-propanol, a 333,15 K. Nesta figura é possível verificar que a predição do ELV pela equação de estado σ -MTC e o modelo COSMO-SAC são muito próximos. Contudo, ao se observar os desvios de predição que estão na Tabela 5.4, verifica-se que o desvio médio percentual para a pressão foi de 7,15% para a EoS e 5,93% o modelo de G^{exc} . Essa discrepância não pode ser verificada só observando as curvas. Ressalta-se que para o desvio médio absoluto para fração de vapor os valores encontrados para ambos os modelos foram próximos.

A Figura 5.35 mostra o sistema dietilamina (1)/etanol (2), a 313,15 K, para o qual a equação de estado σ -MTC falhou em prever o comportamento. A interação entre os compostos predita pela equação de estado foi bem mais atrativa do que o observado experimentalmente. Esse tipo de desvio foi observado para vários sistemas contendo aminas. O volume molar de célula (v_i^*) encontrado para a dietilamina foi $7,574 \text{ cm}^3/\text{mol}$ enquanto para o etanol foi de $4,467 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Já o $\langle C_{0,NE} \rangle_i$ para a dietilamina e para o etanol foram, respectivamente, $-566,73RK$ e $-653,72RK$, sendo R a constante universal dos gases. Apesar de apresentar também um desvio significativo, o modelo COSMO-SAC previu mais apropriadamente o equilíbrio líquido-vapor para este sistema.

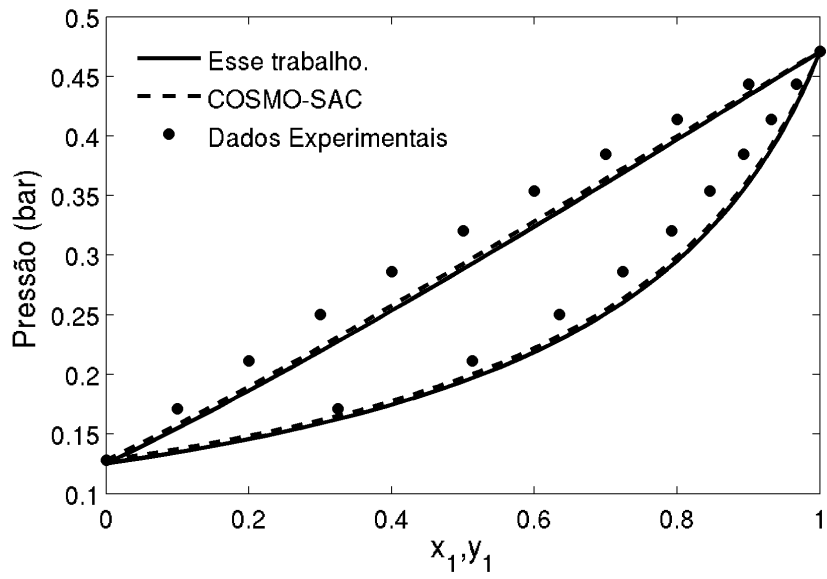


Figura 5.34: Predição do ELV para o sistema etanol/2-metil-1-propanol a 333,15 K

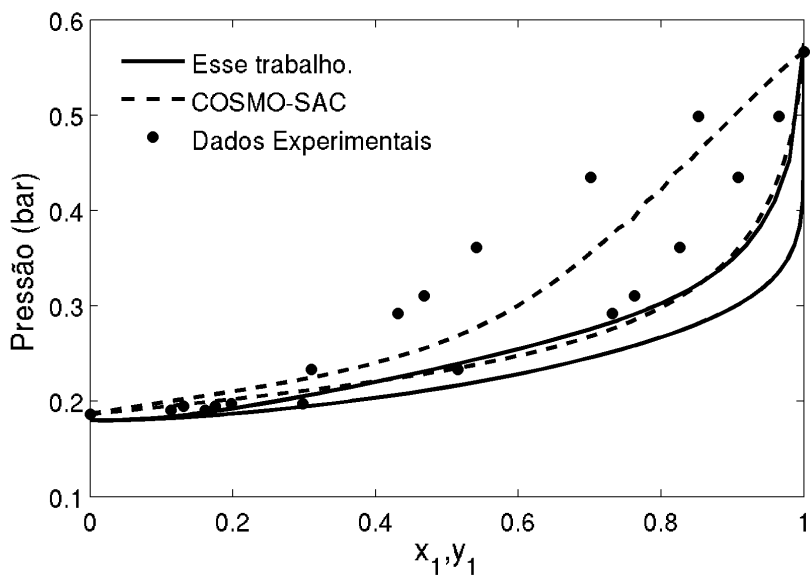


Figura 5.35: Predição do ELV para o sistema dietilamina/etanol a 313,15 K

A equação de estado σ -MTC previu, erroneamente, um duplo azeótropo para o sistema água (1)/piridina (2), a 362,98 K, como pode ser observado na Figura 5.36. Para estes dois compostos, são observadas pequenas diferenças na $\langle C_{NE} \rangle_i$. Todavia, o valor para volume molar de célula observado para a piridina é 2,65 vezes maior do que o obtido para água. A diferença no v_i^* pode ser a responsável pelo comportamento observado. O modelo COSMO-SAC teve um desempenho melhor na predição deste sistema, embora também tenha apresentado desvios elevados.

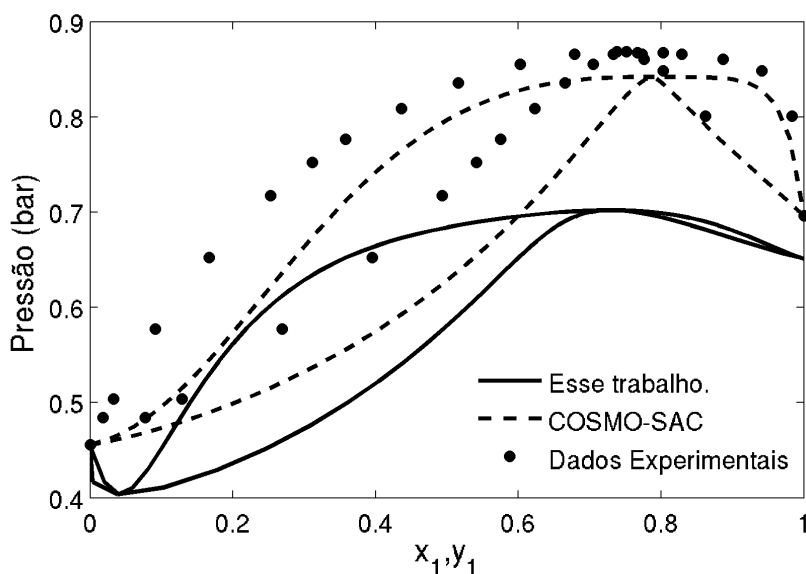


Figura 5.36: Predição do ELV para o sistema água/piridina a 362,98 K

A Figura 5.37 mostra o sistema tetracloreto de carbono (1)/ácido acético (2) a 293,15 K, para o qual o modelo COSMO-SAC apresentou um grande desvio relativo para pressão, igual a 18,88%, enquanto para a equação σ -MTC foi encontrado um valor de 4,20%. O volume molar de célula para o composto clorado é pouco mais de 60% maior do que o do ácido, já o $\langle C_{NE} \rangle_i$ é 30% menor em módulo, o que pode ter provocado essas diferenças observadas entre os dois modelos.

O sistema clorobenzeno (1)/ácido propiônico (2), a 313,15 K é apresentado na Figura 5.38, pela qual pode-se verificar que a σ -MTC previu melhor o ELV neste sistema. Todavia a mesma apresentou desvios nas pressões de saturação dos compostos puros.

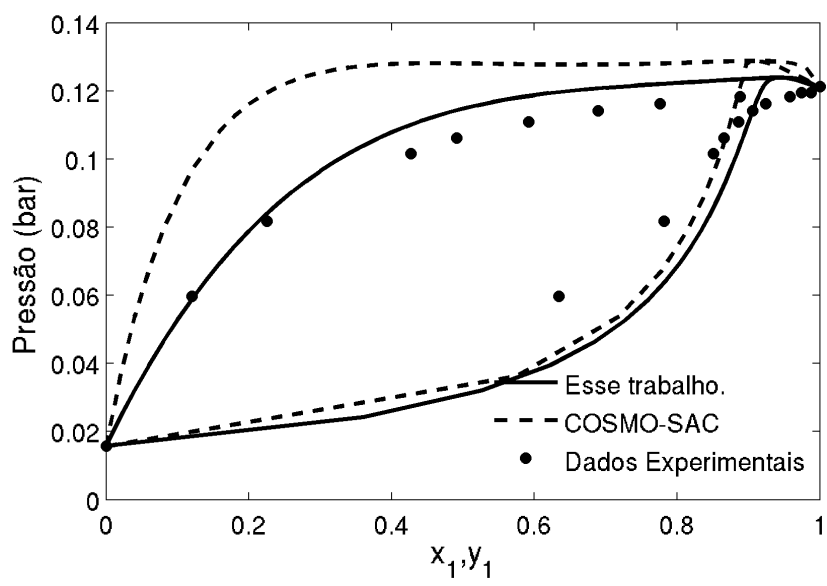


Figura 5.37: Predição do ELV para o sistema tetracloreto de carbono/ácido acético a 293,15 K

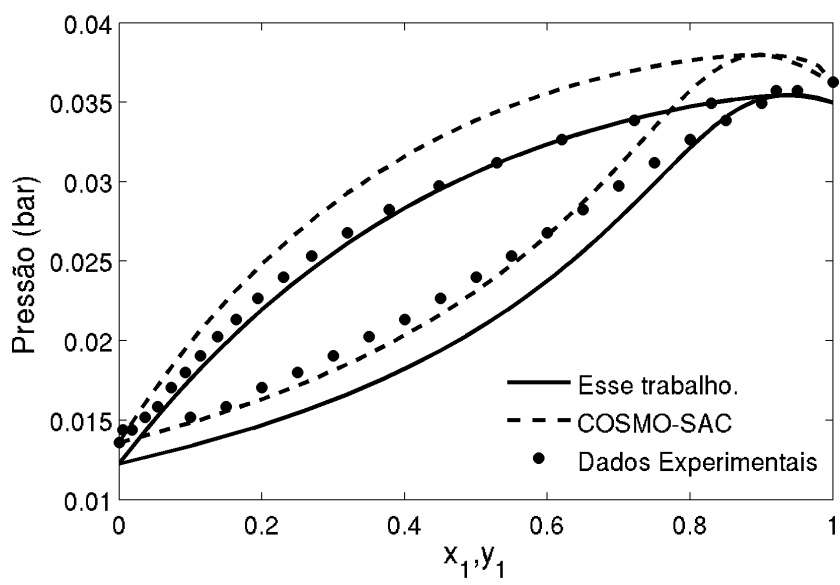
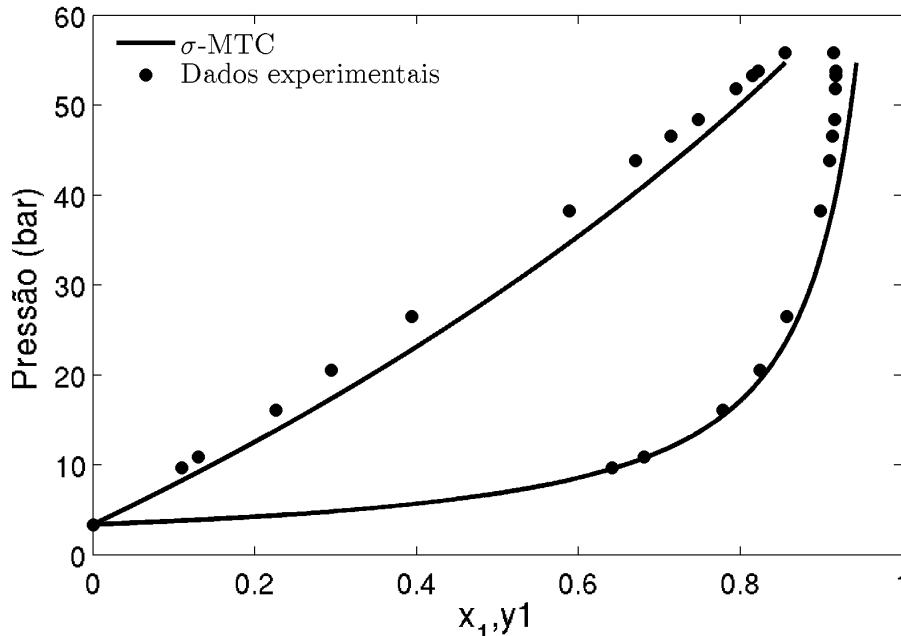


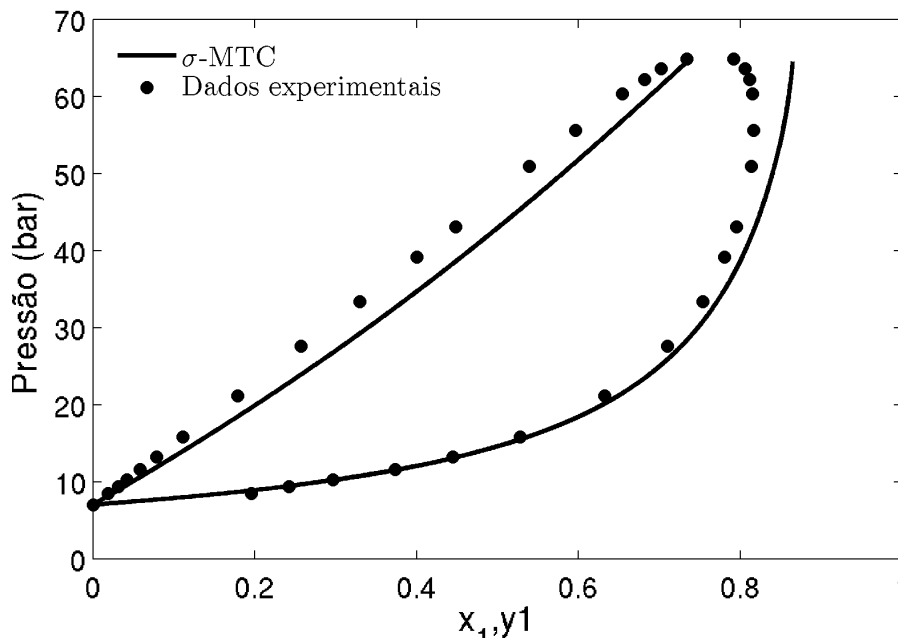
Figura 5.38: Predição do ELV para o sistema clorobenzeno/ácido propiônico a 313,15 K

5.2.3 Cálculos em altas pressões

A Figura 5.39 exibe os resultados para o sistema metano/etano em duas diferentes temperaturas. Por se tratar de uma mistura de compostos apolares, o termo de ligação de hidrogênio não afetou os cálculos desse sistemas.



(a) T = 210 K



(b) T = 230 K

Figura 5.39: Predição do ELV supercrítico para o sistema metano/etano a 210 K (5.39a) e 230 K (5.39b). Dados experimentais retirados de WEI *et al.* (1995).

Como pode ser observado na Figura 5.39, a equação de estado conseguiu descrever

satisfatoriamente este sistema em ambas as temperatura estudadas. Ressalta-se que não foi possível programar uma algoritmo que lida bem com o ponto crítico.

A Figura 5.40 mostra o estudo do sistema contendo CO₂ e acetona em diferentes temperaturas. Tal sistema apresenta componentes com maiores polaridades, logo os efeitos da ligação de hidrogênio passam a ser importantes.

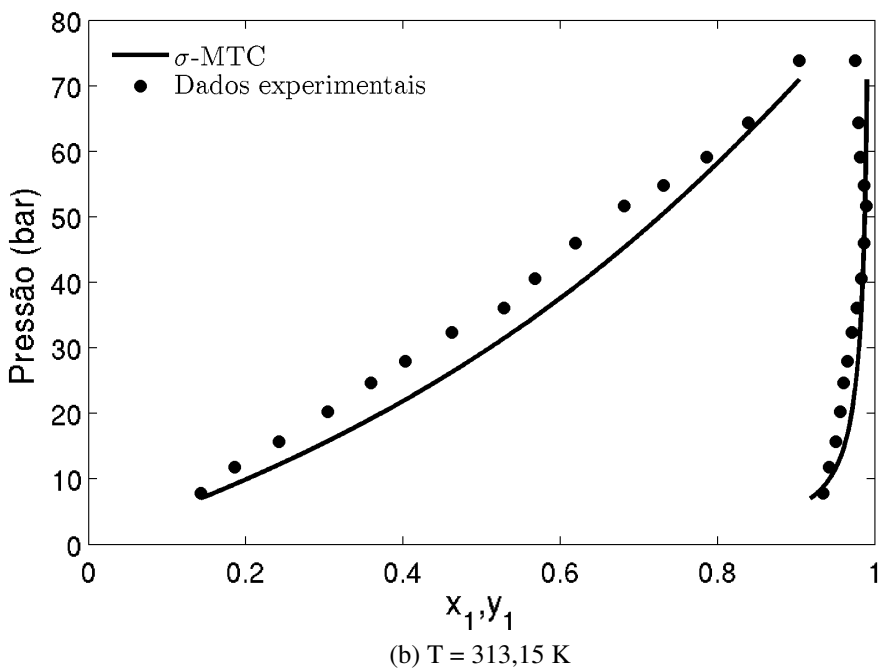
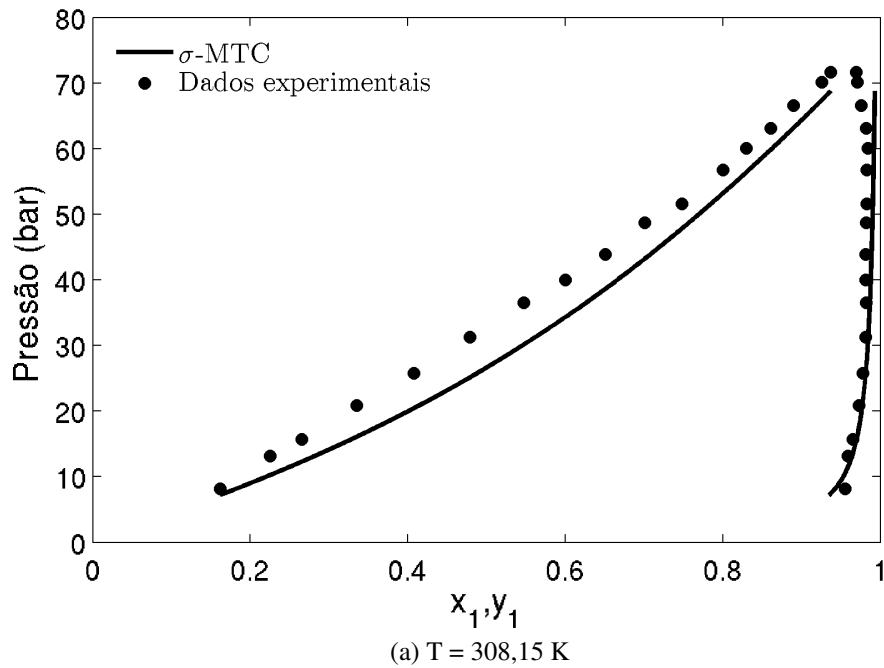


Figura 5.40: Predição do ELV supercrítico para o sistema CO₂/acetona a 308,15 K (5.40a) e 313,15K (5.40b). Dados experimentais retirados de ADRIAN e MAURER (1997).

O sistema exibido na Figura 5.40 teve a pressão de bolha predita abaixo do valor expe-

rimental reportado, porém a equação de estado apresentou desvios de predição pequenos para ambas as temperaturas estudadas. Além disso, o comportamento qualitativo predito foi similar ao observado experimentalmente.

A Figura 5.41 mostra a predição do equilíbrio líquido-vapor pela equação de estado para o sistema contendo CO_2 e etanol. Como pode ser notado pela Figura 5.41, a equação de estado não conseguiu descrever corretamente os resultados de equilíbrio, subestimando os valores de pressão, assim como o observado para o sistema CO_2 /acetona.

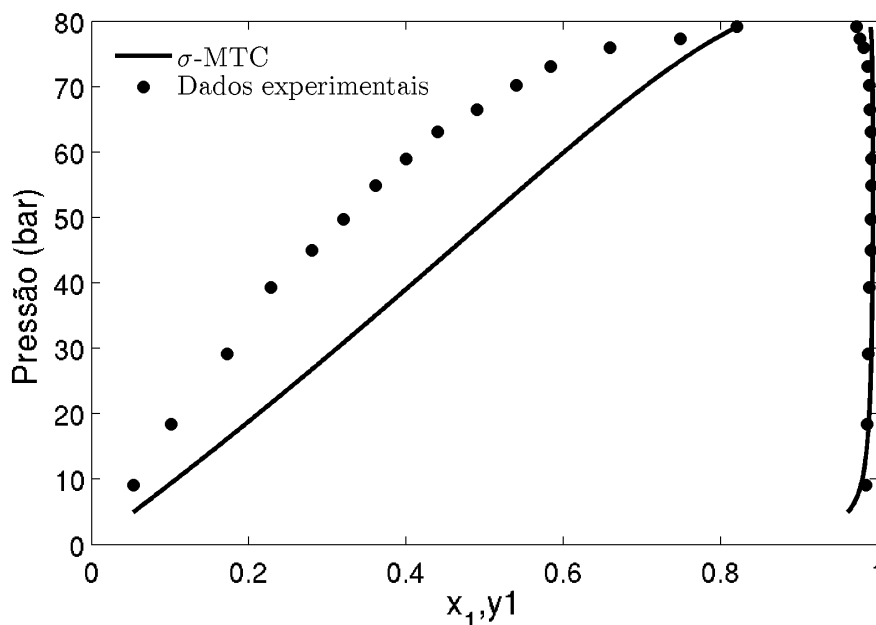
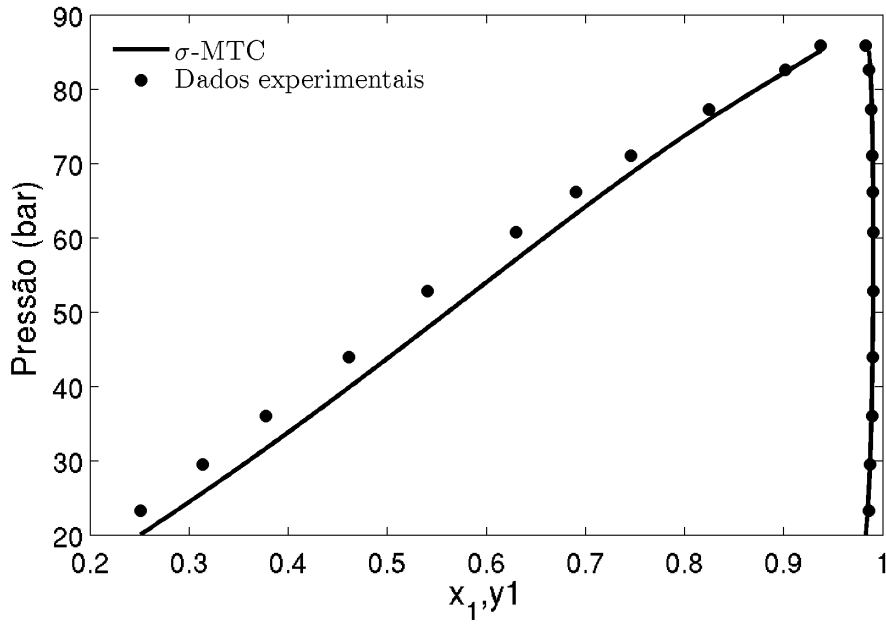


Figura 5.41: Predição do ELV supercrítico para o sistema CO_2 /etanol a 308,15 K. Dados experimentais retirados de CHANG *et al.* (1998).

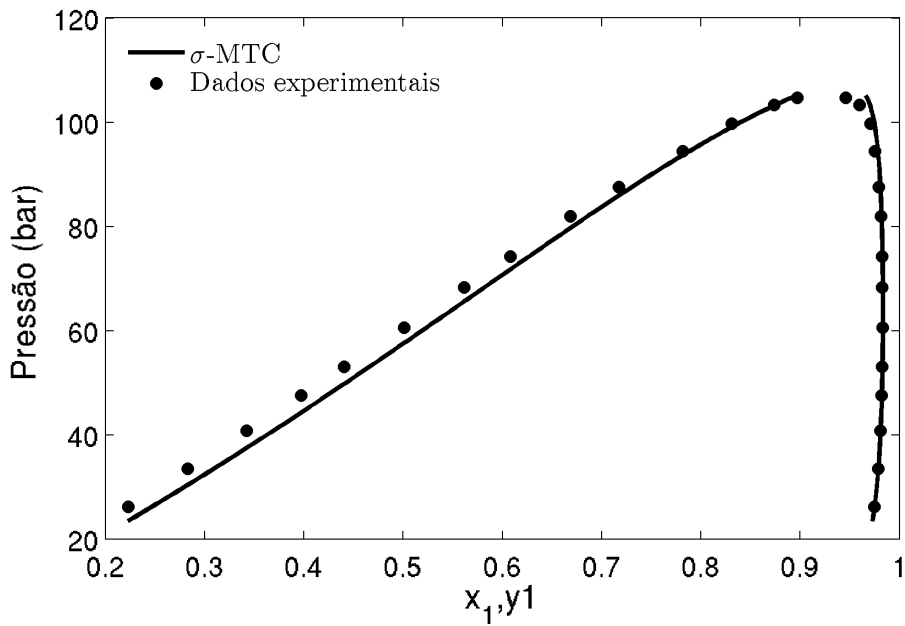
O sistema CO_2 /acetonitrila tem seus resultados de predição mostrado na Figura 5.42, para duas temperaturas diferentes. Para este sistema, a equação de estado σ -MTC demonstrou-se bastante eficaz para ambas as temperaturas estudadas, como pode ser observado na figura.

A Figura 5.43 mostra a predição do equilíbrio líquido-vapor em duas temperaturas distintas para o sistema CO_2 /ácido acético. Em ambas as temperaturas estudadas, a equação de estado se mostrou adequada para predição. Todavia, na temperatura de 348,15 K a linha de líquido saturado predita ficou abaixo da real. Já para a temperatura mais baixa, 298,15K, notou-se uma região cuja pressão de bolha predita ficou acima dos dados experimentais.

Sistemas que contém CO_2 são notoriamente conhecidos pela dificuldade de modelagem. Todavia a equação de estado se mostrou adequada para descrição da maioria dos sistemas com dióxido de carbono estudados.



(a) T = 318,45 K



(b) T = 333,80 K

Figura 5.42: Predição do ELV supercrítico para o sistema CO_2 /acetonitrila a 318,45 K (5.42a) e 333,80 K (5.42b). Dados experimentais retirados de BENDALE e ENICK (1994).

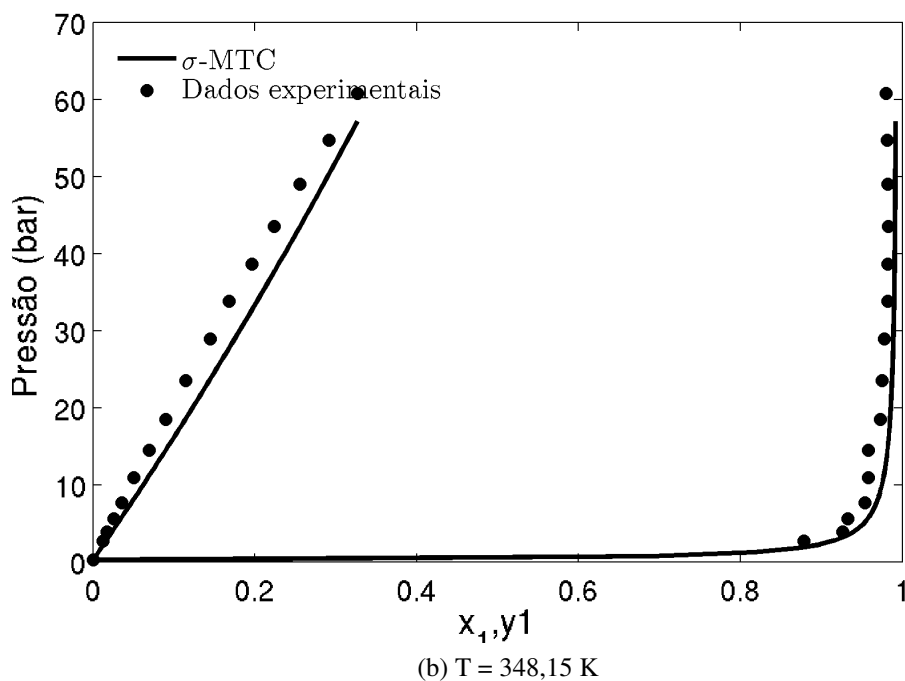
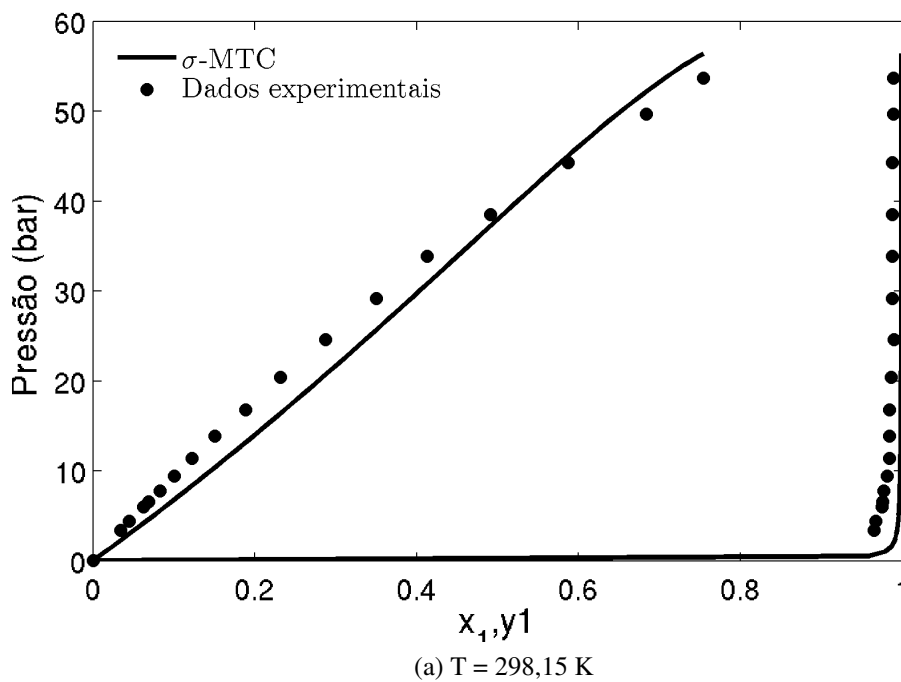


Figura 5.43: Predição do ELV supercrítico para o sistema CO_2 /ácido acético a 298,15 K (5.43a) and 348,15 K (5.43b). Dados experimentais retirados de JÓNASSON *et al.* (1998).

O sistema água/dodecano foi estudado e os resultados são apresentados na Figura 5.44, na qual se nota que a pressão de equilíbrio foi superestimada pela equação de estado. Enfatiza-se que estes dois compostos apresentados na Figura 5.44 têm grandes diferenças de polaridade e de tamanho. Tais efeitos podem ser os responsáveis pela desvio observado.

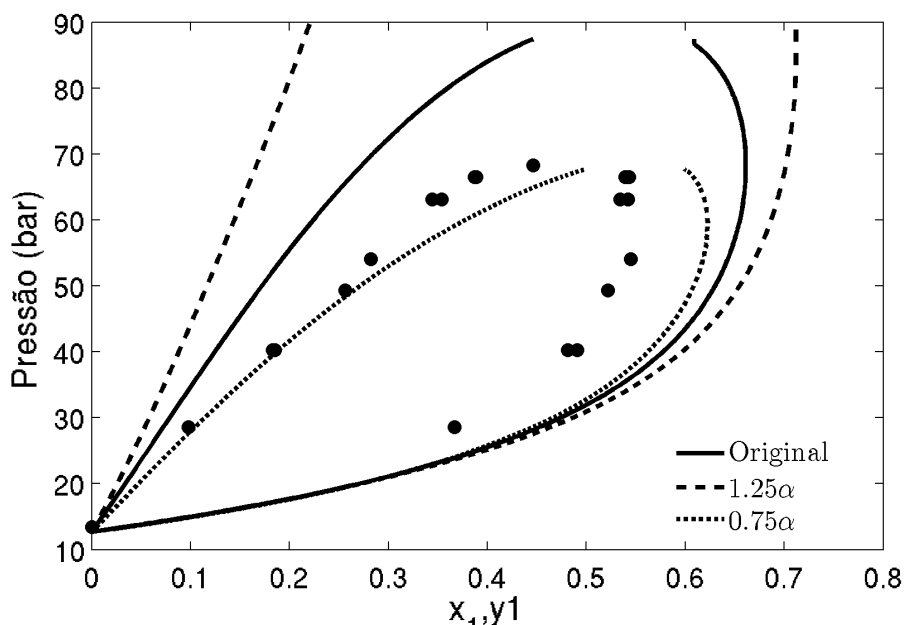


Figura 5.44: Predição do ELV supercrítico para o sistema água/dodecano a 633 K. Dados experimentais retirados de STEVENSON *et al.* (1994).

De modo a verificar a dependência de α' com a temperatura, para melhorar o ajuste deste sistema, foram testadas duas novas predições, também exibidas na Figura 5.44. A linha tracejada mostra um valor 25% maior do que o valor original, aumentando os desvios de predição. De fato, α' é diretamente dependente da temperatura e esse aumento não condiz com a realidade experimental. Já a curva pontilhada exibe os resultados para um α' 25% menor. Como pode ser visto, a redução do valor do parâmetro melhorou a predição. Ressalta-se que se alterou apenas o α' na mistura, sem mudar o dos componentes puros.

5.3 Considerações Finais

O presente capítulo apresentou os resultados da equação de estado proposta e a discussão dos mesmos. Foram mostrados os resultados da estimação de parâmetros de 169 compostos. Estimando-se três parâmetros por componentes e fixando o $v_{p,i}$ foram obtidos erros baixos, indicando uma boa concordância com os dados experimentais. A única exceção foi a água, para a qual o $v_{p,i}$ também foi estimado de modo a se obter desvios mais adequados. Foi realizada uma análise dos resultados de estimação através do estudo de

séries homólogas e foram obtidas funções universais que podem ser úteis como estimativa inicial para obtenção dos parâmetros de novos compostos.

Após essa etapa foi realizada a predição de propriedades de misturas na qual foi possível verificar que a equação de estado σ -MTC apresentou desvios ligeiramente superiores ao modelo COSMO-SAC, mas conseguiu, sem uso de informações adicionais, prever satisfatoriamente o ELV na maioria dos sistemas estudados. Parte dos desvios obtidos para a equação de estado σ -MTC foram obtidos devido aos desvios da temperatura ou pressão de saturação dos componentes puros, que, no caso do modelo COSMO-SAC, foi fornecido por equações externas. Na maior parte dos sistemas estudados, foram verificados comportamentos similares entre ambos os modelos. Todavia, para alguns sistemas o comportamento qualitativo da equação de estado e do modelo de G^{exc} foi completamente diferente. Este tipo de comportamento foi verificado mais frequentemente em sistemas contendo um componente polar e outro apolar. Acredita-se que isso tenha ocorrido devido às diferenças significativa entre os parâmetros $\langle C_{NE} \rangle_i$ dos componentes da mistura. Foi verificado que o desempenho da σ -MTC para modelagem de sistemas com compostos clorados foi muito satisfatória e, dessa forma, foi possível contornar as limitações do COSMO-SAC, que falha na predição de tais sistemas. Notou-se, entretanto, que aminas não foram bem descritas pela σ -MTC, apresentando interações mais atrativas do que o observado experimentalmente.

O principal ganho da equação de estado em relação ao modelo COSMO-SAC é para sistemas a alta pressão, principalmente para calcular propriedades de misturas de sistemas em altas pressões (próximas a condições críticas). Foi verificado, nos sistemas a alta pressão estudados, que a equação de estado apresentou resultados satisfatórios, principalmente para sistemas contendo CO_2 . É necessário, no entanto, realizar mais estudos de sistemas com estas características, o que será realizado em trabalhos futuros.

Capítulo 6

Conclusões

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de uma equação de estado, σ -MTC, que incorpora informações tipo COSMO para a predição de propriedades de misturas. Para tanto foi utilizada a teoria de van der Waals generalizada em conjunto com modelos de rede. Foi apresentada uma revisão da literatura a respeito dos modelos tipo COSMO e uma breve revisão sobre equações de estado, destacando a equação TVWG, além das aplicações da metodologia COSMO em EoS. Nesta revisão foi possível identificar que o modelo COSMO-SAC foi combinado empiricamente a regras de misturas de equações de estado cúbicas. Aqui, no entanto, essas informações de densidade superficial de carga (perfis- σ) foram aplicados diretamente a equações de estado baseadas em modelos de rede. A equação gerada tem estrutura matemática similar a da equação de estado MTC, mas usa perfil- σ para descrição e para fornecer parâmetros moleculares.

Para a execução deste trabalho, foi fundamental o uso de alguns bancos de dados que foram unificados em ambiente MATLAB utilizando paradigma de programação orientada a objetos. Os bancos de dados incluem informações como o perfil- σ , dados experimentais de pressão de vapor, propriedades de componentes puros e dados binários de ELV à baixa pressão. Utilizando esse conjunto de dados foi possível realizar a estimação de parâmetros, na qual a equação σ -MTC mostrou-se capaz de correlacionar os dados de ELV de componentes puros.

Com esses parâmetros estimados em conjunto com o banco de dados de perfis- σ foi possível verificar a capacidade preditiva da equação de estado para descrição do ELV a baixa pressão. Neste quesito, a σ -MTC mostrou resultados satisfatórios, mas equivalente aos observados pelo modelo COSMO-SAC. Foi analisada, também, a capacidade de predição da equação de estado para sistemas supercríticos, com resultados satisfatórios para a maioria dos sistemas, em especial os que contêm CO_2 .

Citam-se como vantagens desta equação de estado desenvolvida o uso de informações provenientes de química quântica para a modelagem das propriedades termodinâmicas. Acredita-se que o termo energético pode ser modificado de modo a se obter melhores predições de propriedades de misturas já que para alguns sistemas modelados, tanto a

σ -MTC quanto o modelo COSMO-SAC tiveram comportamentos similares. Já para altas pressões, é preciso um estudo mais aprofundado, mas os primeiros resultados são promissores. Contudo, para realização dessa avaliação faz-se necessário a construção de um bom banco de dados de dados de equilíbrio a alta pressão.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

As conclusões deste trabalho indicam várias possibilidades para trabalhos futuros, como, por exemplo:

- Expandir os estudos a alta pressão: Criar um banco de dados de sistemas a alta pressão para expandir os estudos de predição é de suma importância, visto que o diferencial da equação de estado σ -MTC, quando comparada ao modelo COSMO-SAC, é a capacidade de prever a alta pressão. Dados os bons resultados para a molécula de CO₂, acredita-se que esta equação de estado tem grande potencial para ser aplicada nestes sistemas.
- Estudar sistemas multicomponentes: Todos os estudos de predição aqui realizados foram para misturas binárias. Seria interessante aplicar a equação de estado σ -MTC para descrição de sistemas multicomponentes para verificar se este modelo apresenta o mesmo desempenho.
- Inclusão de moléculas mais complexas como eletrólitos e polímeros: Para descrição de eletrólitos será preciso modificar os cálculos de interações, visto que a interação de íons é de longo alcance. Já polímeros são moléculas muito grandes e a obtenção do perfil- σ para estes compostos é dificultada. É preciso, então, buscar estratégias para inclusão destas moléculas na σ -MTC a fim de expandir a aplicabilidade da equação de estado.
- Análise do efeito da constante dielétrica: Como visto para o sistema água/dodecano à alta pressão, uma mudança no α' da mistura foi capaz de melhorar significativamente a descrição do equilíbrio de fases. Esse parâmetro é função da constante dielétrica e portanto o estudo do efeito desta variável nas predições da equação de estado pode melhorar a descrição do modelo.

Referências Bibliográficas

- ADRIAN, T., MAURER, G., 1997, “Solubility of Carbon Dioxide in Acetone and Propionic Acid at Temperatures between 298 K and 333 K”, *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 42, pp. 668–672.
- ANDERKO, A., 1990, “Equation-of-State Methods for the Modelling of Phase Equilibria”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 61, pp. 145–225.
- BEN-NAIM, A., 1987, *Solvation Thermodynamics*. Plenum Press.
- BENDALE, P. G., ENICK, R. M., 1994, “Use of carbon dioxide to shift benzene/acetonitrile and benzene/cyclohexane azeotropes”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 94, pp. 227–253.
- CHANG, C. M. J., CHIU, K. L., DAY, C. Y., 1998, “A new apparatus for the determination of P–x–y diagrams and Henry’s constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 12, pp. 223–237.
- CHAPMAN, W. G., GUBBINS, K. E., JACKSON, G., et al., 1989, “SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, pp. 31–38.
- DANNER, R. P., GESS, M. A., 1990, “A Data Base Standard for the Evaluation of Vapor-Liquid-Equilibrium Models”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 56, pp. 285–301.
- DAUBERT, T. E., DANNER, R. P., 1995, *DIPPR Data Compilation*. New York, AIChE.
- DELLEY, B., 1990, “An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules”, *Journal of Chemical Physics*, v. 92, pp. 508–517.
- GERBER, R. P., SOARES, R. D. P., 2011, “Assessing the Reliability of Predictive Activity Coefficient Models for Molecules Consisting of Several Functional Groups”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, pp. 1–11.

- GERBER, R. P., SOARES, R. P., 2010, "Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, pp. 7488–7496.
- GMEHLING, J., LI, J., SCHILLER, M., 1993, "A Modified Unifac Model 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, pp. 178–193.
- HILL, T. L., 1960, *An introduction to Statistical Thermodynamics*. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company.
- HORSTMANN, S., JABLONIEC, A., KRAFCZYK, J., et al., 2005, "PSRK group contribution equation of state: comprehensive revision and extension IV, including critical constants and α -function parameters for 1000 components." *Fluid Phase Equilibria*, v. 227, pp. 157–164.
- HSIEH, C.-M., LIN, S.-T., 2008, "Determination of Cubic Equation of State Parameters for Pure Fluids from First Principle Solvation Calculations", *AIChE Journal*, v. 54, pp. 2174–2181.
- HSIEH, C.-M., LIN, S.-T., 2009a, "First-Principles Predictions of Vapor-Liquid Equilibria for Pure and Mixture Fluids from the Combined Use of Cubic Equations of State and Solvation Calculations", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, pp. 3197–3205.
- HSIEH, C.-M., LIN, S.-T., 2009b, "Prediction of 1-octanol–water partition coefficient and infinite dilution activity coefficient in water from the PR + COSMOSAC model", *Fluid Phase Equilibria*, v. 285, pp. 8–14.
- HSIEH, C.-M., LIN, S.-T., 2010, "Prediction of liquid–liquid equilibrium from the Peng–Robinson + COSMOSAC equation of state", *Chemical Engineering Science*, v. 65, pp. 1955–1963.
- HSIEH, C.-M., SANDLER, S. I., LIN, S.-T., 2010, "Improvements of COSMO-SAC for vapor–liquid and liquid–liquid equilibrium predictions", *Fluid Phase Equilibria*, v. 297, pp. 90–97.
- HSIEH, M.-T., LIN, S.-T., 2011, "A Predictive Model for the Excess Gibbs Free Energy of Fully Dissociated Electrolyte Solutions", *AIChE Journal*, v. 57, pp. 1061–1074.
- JÓNASSON, A., PERSON, O., RASMUSSEN, P., et al., 1998, "Vapor–liquid equilibria of systems containing acetic acid and gaseous components. Measurements and

- calculations by a cubic equation of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 152, pp. 67–94.
- KLAMT, A., 1995, “Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena”, *Journal of Physics Chemical*, v. 99, pp. 2224–2235.
- KLAMT, A., ECKERT, F., 2000, “COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 172, pp. 43–72.
- KLAMT, A., SCHÜRMANN, G., 1993, “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*, pp. 799–805.
- KLAMT, A., JONAS, V., BURGER, T., et al., 1998, “Refinement and Parametrization of COSMO-RS”, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, pp. 5074–5085.
- KONTOGEORGIS, G. M., VOUTSAS, E., YAKOUMIS, I. V., et al., 1996, “An equation of state for associating fluids”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, pp. 4310–4318.
- LAGARIAS, J. C., REEDS, J. A., WRIGHT, M. H., et al., 1998, “Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimension”, *SIAM Journal of Optimization*, v. 9, pp. 112–147.
- LEE, M.-T., LIN, S.-T., 2007, “Prediction of mixture vapor–liquid equilibrium from the combined use of Peng–Robinson equation of state and COSMO-SAC activity coefficient model through the Wong–Sandler mixing rule”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 254, pp. 28–34.
- LIN, S.-T., 2006, “Thermodynamic equations of state from molecular solvation”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 245, pp. 185–192.
- LIN, S.-T., HSIEH, M.-T., 2008, “Improper matching of solvation energy components in Gex -based mixing rules”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 269, pp. 139–142.
- LIN, S.-T., SANDLER, S. I., 2002, “A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, pp. 899–913.
- LIN, S.-T., CHANG, J., WANG, S., et al., 2004, “Prediction of Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization Using a COSMO Solvation Model”, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, pp. 7429–7439.

- MATTEDI, S., TAVARES, F. W., CASTIER, M., 1998, “Group contribution equation of state based on the lattice fluid theory: Alkane–alkanol systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 142, pp. 33–54.
- MULLINS, E., OLDLAND, R., LIU, Y. A., et al., 2006, “Sigma-Profile Database for Using COSMO-Based Thermodynamic Methods”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, pp. 4389–4415.
- MULLINS, E., LIU, Y. A., GHADERI, A., et al., 2008, “Sigma Profile Database for Predicting Solid Solubility in Pure and Mixed Solvent Mixtures for Organic Pharmacological Compounds with COSMO-Based Thermodynamic Methods”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, pp. 1707–1725.
- OLDLAND, R. J., 2004, *Predicting Phase Equilibria Using COSMO-Based Thermodynamic Models and the VT-2004 Sigma-Profile Database*. Tese de Mestrado, Virginia Polytechnic Institute.
- PANAYIOTOU, C., 2003, “Equation-of-State Models and Quantum Mechanics Calculations”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, pp. 1495–1507.
- PARR, R. G., CRAIG, D. P., ROSS, I. G., 1950, “Molecular Orbital Calculations of the Lower Excited Electronic Levels of Benzene, Configuration Interaction Included”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 18, n. 12, pp. 1561–1563.
- PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., 1976, “A New Two-Constant Equation of State”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 14, pp. 59–64.
- PLIEGRO JR., J. R., 2006, “Modelos Contínuos do Solvente: Fundamentos”, *Química Nova*, v. 29, pp. 535–542.
- PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., DE AZEVEDO, E. G., 1999, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3rd edition ed. Ney Jersey, Prentice Hall PTR.
- SANDLER, S. I., 1990a, “From Molecular Theory to thermodynamic models. Part I. Pure Fluids”, *Chemical Engineering Education*, v. 24, n. 1, pp. 12–19.
- SANDLER, S. I., 1990b, “From Molecular Theory to thermodynamic models. Part II. Mixtures”, *Chemical Engineering Education*, v. 24, n. 2, pp. 80–87.
- SANDLER, S. I., 2003, “Quantum mechanics: a new tool for engineering thermodynamics”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 210, pp. 147–160.

- SANTOS, J. P. L., 2010, *Equilíbrio de Fases de Misturas Polares e Iônicas via Equação de Estado Baseada em Modelo de Rede*. Tese de Doutorado, Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., 2007, *Introdução À Termodinâmica da Engenharia Química*. LTC.
- SOARES, R. D. P., GERBER, R. P., 2013, “Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 53, pp. 11159–11171.
- SOARES, R. D. P., GERBER, R. P., POSSAN, L. F. K., et al., 2013, “Functional-Segment Activity Coefficient Model. 2. Associating Mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, pp. 11172–11181.
- SOAVE, G., 1972, “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, pp. 1197–1203.
- STAUDT, P. B., SOARES, R. D. P., 2012, “A Self-Consistent Gibbs Excess Mixing Rule for Cubic Equations of State”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 334, pp. 76–88.
- STAVERMAN, A. J., 1950, “The entropy of high polymer solutions. Generalization of formulae”, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, v. 69, pp. 163–174.
- STEVENSON, R. L., LABRACIO, D. S., BEATON, T. A., et al., 1994, “Fluid phase equilibria and critical phenomena for the dodecane-water and squalane-water systems at elevated temperatures and pressures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 93, pp. 317–336.
- SUMON, K. Z., HENNI, A., 2011, “Ionic liquids for CO₂ capture using COSMO-RS: Effect of structure, properties and molecular interactions on solubility and selectivity”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 310, pp. 39–55.
- SUZUKI, S., GREEN, P. G., BUMGARNER, R. E., et al., 1992, “Benzene forms hydrogen bonds with water”, *Science*, v. 257, pp. 942–945.
- TAVARES, F. W., 1992, *Modelo termodinâmico semi-empírico aplicado a equilíbrio líquido-vapor e adsorção de misturas gasosas*. Tese de Doutorado, COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- WANG, S., STUBBS, J. M., SIEPMANN, J. I., et al., 2005, “Effects of Conformational Distributions on Sigma Profiles in COSMO Theories”, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, pp. 11285–11294.

- WANG, S., LIN, S.-T., CHANG, J., et al., 2006, "Application of the COSMO-SAC-BP Solvation Model to Predictions of Normal Boiling Temperatures for Environmentally Significant Substances", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, pp. 5426–5434.
- WANG, S., SANDLER, S. I., CHEN, C.-C., 2007, "Refinement of COSMO-SAC and the Applications", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, pp. 7275–7288.
- WANG, S., SONG, Y., CHEN, C.-C., 2011, "Extension of COSMO-SAC Solvation Model for Electrolytes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, pp. 176–187.
- WEI, M. S.-W., BROWN, T. S., KIDNAY, A. J., et al., 1995, "Vapor + Liquid Equilibria for the Ternary System Methane + Ethane + Carbon Dioxide at 230 K and Its Constituent Binaries at Temperatures from 207 to 270 K", *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 40, pp. 726–731.

Apêndice A

O potencial químico de segmentos do modelo COSMO-SAC

Com a definição da área específica, tem-se n_1 segmentos com densidade de carga igual a σ_1 , n_2 segmentos com densidade de carga igual a σ_2 , ..., n_f segmentos com densidade de carga igual a σ_f . Ao parrear estes segmentos, tem-se:

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

na qual $n_{i,j}$ representa um par $i-j$ formado. Considerando uma função $Q(N)$ que contabiliza todos os possíveis estados do sistema com temperatura igual a T , volume igual a V e com N segmentos. Pela termodinâmica estatística, sabe-se que $A(N) = -kT \ln Q(N)$. Se retirarmos um par com densidade de carga (σ_m, σ_n) , a energia de Helmholtz será:

$$A(N-2) = A(N) - \left(\frac{\Delta A}{\Delta n_m} \right) - \left(\frac{\Delta A}{\Delta n_n} \right) \quad (\text{A.1})$$

Como o número de segmentos é alto, estes deltas são iguais as derivadas de A com T , V e os outros N s constantes:

$$A(N-2) = A(N) - \left(\frac{\partial A}{\partial n_m} \right)_{T,V,n_i} - \left(\frac{\partial A}{\partial n_n} \right)_{T,V,n_i} \quad (\text{A.2})$$

Essas derivadas são iguais aos potenciais químicos, portanto:

$$A(N-2) = A(N) - \mu(\sigma_m) - \mu(\sigma_n) \quad (\text{A.3})$$

Lembrando que $A(N) = -kT \ln Q(N)$:

$$-kT \ln Q(N-2) = -kT \ln Q(N) - \mu(\sigma_m) - \mu(\sigma_n) \quad (\text{A.4})$$

Reorganizando os termos:

$$kT \ln \frac{Q(N-2)}{Q(N)} = \mu(\sigma_m) + \mu(\sigma_n) \quad (\text{A.5})$$

Aplicando a exponencial:

$$\frac{Q(N-2)}{Q(N)} = \exp\left(\frac{\mu(\sigma_m) + \mu(\sigma_n)}{kT}\right) \quad (\text{A.6})$$

A probabilidade $p(E_\alpha)$ de se encontrar um sistema em um estado de energia E_α é dada por:

$$p(E_\alpha) = \frac{\omega(E_\alpha) \exp\left(\frac{-E_\alpha}{kT}\right)}{Q(N)} \quad (\text{A.7})$$

Na qual $\omega(E_\alpha)$ é a degenerescência do estado com energia E_α . Separando o termo referente à energia do par (σ_m, σ_n) e calculando a probabilidade de se encontrar um par σ_m, σ_n :

$$p(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{\omega(\sigma_m, \sigma_n) \exp\left(\frac{-E_{par}(\sigma_m, \sigma_n)}{kT}\right) \sum_i \omega_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}{Q(N)} \quad (\text{A.8})$$

O termo do somatório é referente à todas as possíveis formas de energia deste sistema desconsiderando o par (σ_m, σ_n) que é igual a função Q para o sistema com $N-2$ segmentos:

$$p(\sigma_m, \sigma_n) = \omega(\sigma_m, \sigma_n) \exp\left(\frac{-E_{par}(\sigma_m, \sigma_n)}{kT}\right) \frac{Q(N-2)}{Q(N)} \quad (\text{A.9})$$

Substituindo:

$$p(\sigma_m, \sigma_n) = \omega(\sigma_m, \sigma_n) \exp\left(\frac{-E_{par}(\sigma_m, \sigma_n)}{kT}\right) \exp\left(\frac{\mu(\sigma_m) + \mu(\sigma_n)}{kT}\right) \quad (\text{A.10})$$

Agrupando os termos:

$$p(\sigma_m, \sigma_n) = \omega(\sigma_m, \sigma_n) \exp\left(\frac{-E_{par}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu(\sigma_m) + \mu(\sigma_n)}{kT}\right) \quad (\text{A.11})$$

Com as probabilidades de encontrar um par de segmentos é possível calcular a probabilidade de se encontrar um segmento com carga σ_m :

$$p(\sigma_m) = \sum_{n=1}^f \frac{p(\sigma_m, \sigma_n)}{\omega(\sigma_m, \sigma_n)} \quad (\text{A.12})$$

$$p(\sigma_m) = \sum_{n=1}^f \exp\left(\frac{-E_{par}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu(\sigma_m) + \mu(\sigma_n)}{kT}\right) \quad (\text{A.13})$$

O termo referente ao potencial químico do segmento σ_m pode sair do somatório:

$$p(\sigma_m) = \exp\left(\frac{\mu(\sigma_m)}{kT}\right) \sum_{n=1}^f \exp\left(\frac{-E_{par}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu(\sigma_n)}{kT}\right) \quad (\text{A.14})$$

Assim, o potencial químico deste segmento será:

$$\mu(\sigma_m) = -kT \ln \left\{ \sum_{n=1}^f \exp\left[\frac{-E_{par}\omega(\sigma_m, \sigma_n) + \mu(\sigma_n)}{kT}\right] \right\} + kT \ln p_S(\sigma_m) \quad (\text{A.15})$$

Admitindo como referência este mesmo sistema com todos os segmentos descarregados, obtém-se o coeficiente de atividade de cada segmento, partindo-se da equação abaixo:

$$\mu(\sigma_m) = \mu^0(0) + kT \ln p(\sigma_m) \Gamma(\sigma_m) \quad (\text{A.16})$$

na qual $\Gamma(\sigma_m)$ é o potencial químico de um segmento com densidade de carga σ_m .

O potencial químico de referência é dado por:

$$\mu^0(0) = \frac{E_{par}(0,0)}{2} \quad (\text{A.17})$$

Substituindo a Equação A.16 na Equação A.15, chega-se a:

$$\mu^0(0) + \ln \Gamma(\sigma_m) = -kT \ln \left[\sum_{n=1}^f \exp\left(\frac{-E_{par}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu(\sigma_n)}{kT}\right) \right] \quad (\text{A.18})$$

Considerando que:

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = E_{par}(\sigma_m, \sigma_n) - E_{par}(0,0) \quad (\text{A.19})$$

é o trabalho realizado para a obtenção de um par de segmentos com densidades de carga σ_m e σ_n partindo de um par neutro. Este trabalho é dado por:

$$\Delta W = \frac{\alpha'}{2} (\sigma_m + \sigma_n)^2 + c_{hb} \max[0, \sigma_a - \sigma_{hb}] \min[0, \sigma_d + \sigma_{hb}] \quad (\text{A.20})$$

Com isso, reorganizando os termos, chega-se ao coeficiente de atividade de um segmento com densidade de carga σ_m :

$$\ln \Gamma(\sigma_m) = - \ln \left[\sum_n p(\sigma_n) \Gamma(\sigma_n) \exp \left(\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{kT} \right) \right] \quad (\text{A.21})$$

Apêndice B

Mudança no cálculo das ligações de hidrogênio

Buscando uma melhor descrição dos efeitos das ligações de hidrogênio no modelo COSMO-SAC, foi estudado o efeito de variações nos parâmetros relacionados a essas interações. A Figura B.1 exibe o perfil- σ do benzeno. Nele é possível observar que o maior valor de densidade de carga que esta molécula possui é muito próximo ao limite que indica ligação de hidrogênio (σ_{HB}). Como a acetonitrila, cujo perfil- σ é exibido na Figura B.2, é capaz de fazer ligações de hidrogênio, seria interessante estudar este sistema.

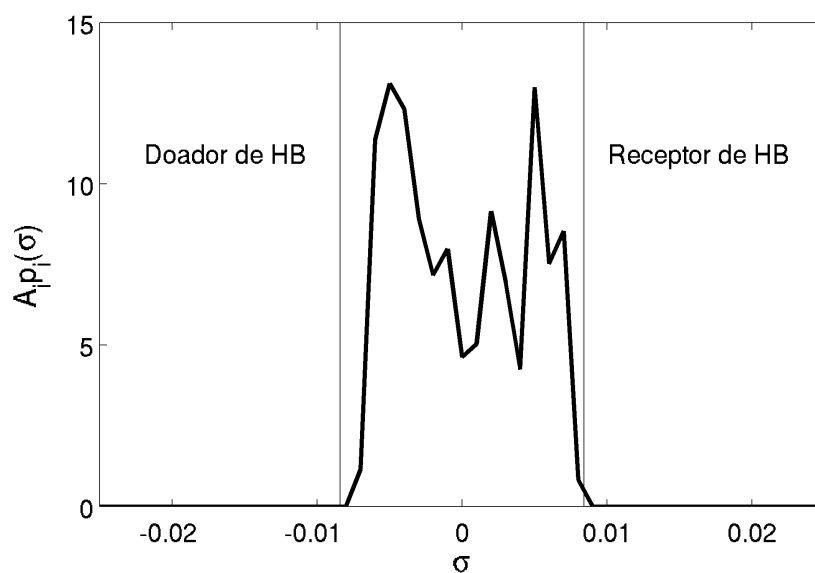


Figura B.1: perfis- σ do benzeno.

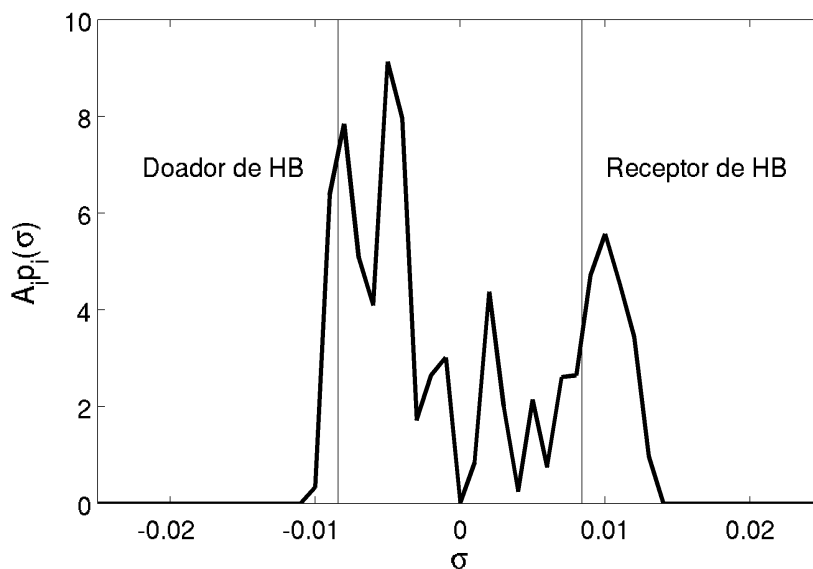


Figura B.2: perfis- σ da acetoneitrila.

Com isso, buscou-se avaliar o efeito de mudanças nos parâmetros de ligação de hidrogênio. Em uma avaliação preliminar, exibida pela Figura B.3, é possível verificar o efeito de uma mudança no valor do σ_{HB} para o sistema acetoneitrila-benzeno. Uma ligeira mudança neste parâmetro foi suficiente para uma grande melhora na predição das propriedades deste sistema.

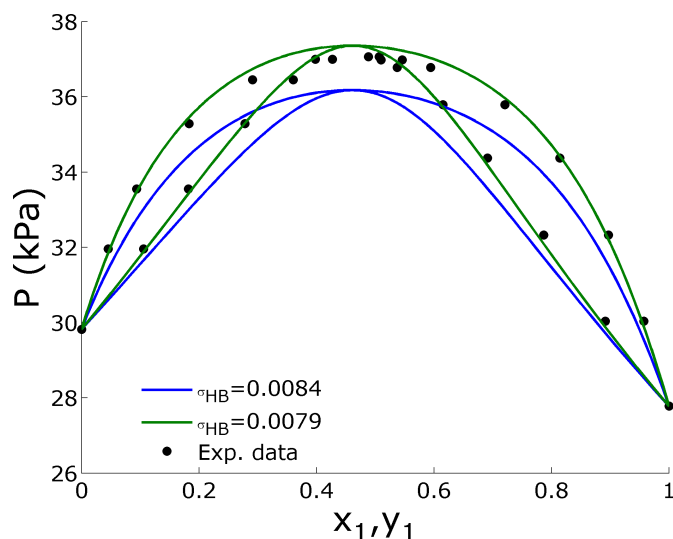


Figura B.3: Efeito da variação no σ_{HB} para o sistema acetoneitrila-benzeno

Baseado neste resultado, a metodologia proposta por WANG *et al.* (2007) foi modificada. Como já discutido neste documento, o trabalho de WANG *et al.* (2007) dividiu os perfis- σ das moléculas utilizando uma função do tipo Gaussiana. Essa divisão foi realizada apenas nos átomos de O, N, F e os átomos de H ligados a esses átomos. Aqui esta

limitação foi questionada, visto que existem evidências experimentais de que compostos aromáticos podem formar ligação de hidrogênio (SUZUKI *et al.*, 1992).

Os perfis foram separados de maneira que a contribuição da ligação de hidrogênio fosse dada por uma função *mais suave* que uma função degrau (utilizada no COSMO-SAC de LIN e SANDLER (2002)) mas não tão *suave* quanto a utilizada por WANG *et al.* (2007). A função escolhida foi uma função soma de Gaussianas cumulativas:

$$P^{HB}(\sigma) = \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\sigma - \sigma_{HB}}{\sigma_0 \sqrt{2}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{\sigma + \sigma_{HB}}{\sigma_0 \sqrt{2}} \right) \right] \right\} \quad (\text{B.1})$$

na qual erf é a função erro e σ_0 é um parâmetro de ajuste desta curva. A partir de variações no parâmetro σ_0 é possível aumentar ou reduzir a influência da separação dos perfis.

A Figura B.4 mostra a comparação da função utilizada por WANG *et al.* (2007) e a utilizada neste trabalho, para diferentes valores de σ_0 . O termo ΔW da equação COSMO-SAC utilizado por WANG *et al.* (2007) foi ligeiramente modificado. Esta modificação foi aplicada por questões numéricas, para que ambos os parâmetros estimados possuíssem a mesma ordem de grandeza:

$$\Delta W(\sigma_m^s, \sigma_n^t) = \frac{\alpha'}{2} (\sigma_m^s + \sigma_n^t)^2 - c \left(\frac{\sigma_m^s - \sigma_n^t}{\sigma_c} \right)^2 \quad (\text{B.2})$$

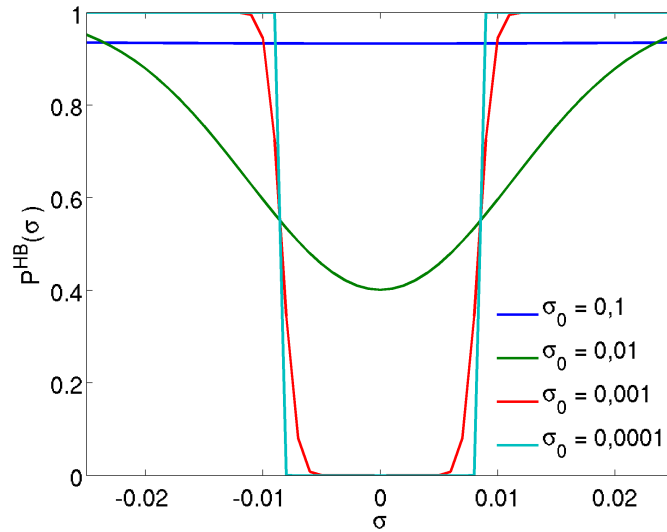
na qual:

$$c(\sigma_m^s, \sigma_n^t) = \begin{cases} 1 \text{ kcal/mol}, & \text{se } s = t = hb \text{ e } \sigma_m^s \cdot \sigma_n^t < 0 \\ 0 & \end{cases}$$

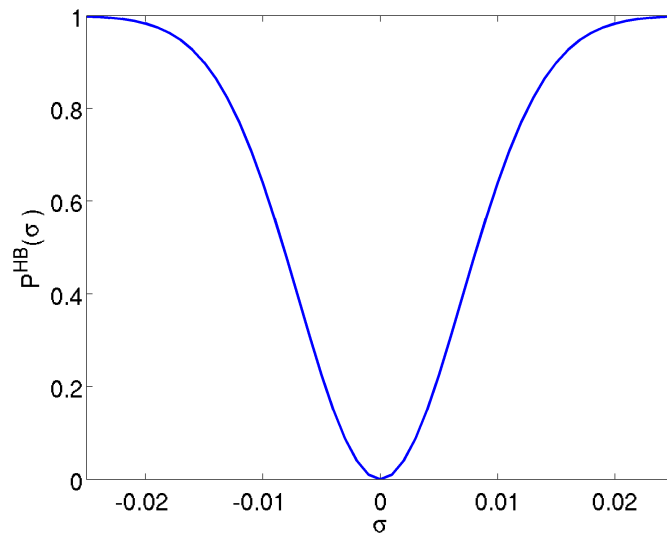
Ressalta-se que a Equação B.2 é independente, explicitamente, do valor de σ_{HB} . Obviamente, alterações no valor de σ_{HB} alteram a Equação B.1.

Devido à diferença nos valores de A_{eff} entre o modelo original, que utilizou o valor de $7,50 \text{ \AA}^2$ e o modificado, que utilizou $7,25 \text{ \AA}^2$, foram avaliados o efeito dos dois parâmetros na descrição do ELV de sistemas binários. Os resultados obtidos são mostrados a seguir e foram apresentados no congresso ICCT¹, 2012.

¹International Conference on Chemical Thermodynamics



(a) Função de separação dos perfis proposta para diferentes valores de σ_0 .



(b) Função utilizada por WANG *et al.* (2007).

Figura B.4: Proposta de modificação na função de probabilidade de ligações de hidrogênio.

B.1 Resultados

Na presente seção são apresentados os resultados para as modificações realizadas para contabilização das ligações de hidrogênio. A Tabela B.1 exibe os resultados obtidos para ambas as áreas estudadas. Os valores exibidos foram obtidos através de procedimento de estimação de parâmetros, utilizando dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor de 52 sistemas binários do banco de dados de (DANNER e GESS, 1990). Cabe ressaltar que os valores obtidos para σ_0 implicaram que a mudança proposta pela função P_{HB} não apresentou ganhos significativos, pois, com este valor a função assume comportamento

do tipo degrau de maneira que a separação dos perfis acaba sendo similar a do COSMO-SAC original. Todavia a função que calcula o ΔW foi modificada e assim, em moléculas nas quais é possível observar ligações de hidrogênio, é possível diferenciar a modelagem proposta da original.

Tabela B.1: Valores obtidos para os parâmetros com diferentes valores de área efetiva

Parâmetro	$A_{eff} = 7.50 \text{ \AA}^2$	$A_{eff} = 7.25 \text{ \AA}^2$
σ_c ($e/\text{\AA}^2$)	0,0230	0,0252
σ_0 ($e/\text{\AA}^2$)	1×10^{-4}	1×10^{-4}

Os resultados dos desvios obtidos são exibidos na Tabela B.2. É possível verificar que para os sistemas estudados, os desvios foram ligeiramente inferiores para o modelo proposto com área efetiva igual a 7,5.

Tabela B.2: Desvios obtidos para os modelos testados

Modelo	AAD ¹ % P	100 AAD ¹ y
Lin e Sandler (LIN e SANDLER, 2002)	9.52	2.45
$A_{eff} = 7.50 \text{ \AA}^2$	7.03	2.33
$A_{eff} = 7.25 \text{ \AA}^2$	7.33	2.44

Os resultados gráficos são apresentados a seguir. Eles foram divididos de acordo com os tipos de sistemas estudados.

B.1.1 Sistemas apolar-apolar

Para o sistema contendo duas substâncias apolares, não foram contabilizadas as ligações de hidrogênio de maneira que a predição dos diferentes modelos deveria ser similar. Devido às diferenças na área efetiva, foi possível diferenciar os modelos. Os resultados são exibidos na Figura B.5.

As Figuras B.5a e B.5c, por exemplo, exibem as predições para os sistemas contendo etil-benzeno e heptano e heptano e p-xileno, respectivamente, para as quais os desempenhos dos modelos são praticamente indistinguíveis, com resultados muito acurados. Já as Figuras B.5d e B.5e mostram os desvios mais acentuados entre a predição dos diferentes modelos. Para estes sistemas os resultados para os modelos que utilizaram área efetiva igual a $7,25 \text{ \AA}^2$ apresentaram um desvio maior do que os outros modelos, embora a predição da composição de azeótropo seja praticamente a mesma.

¹Desvio absoluto médio

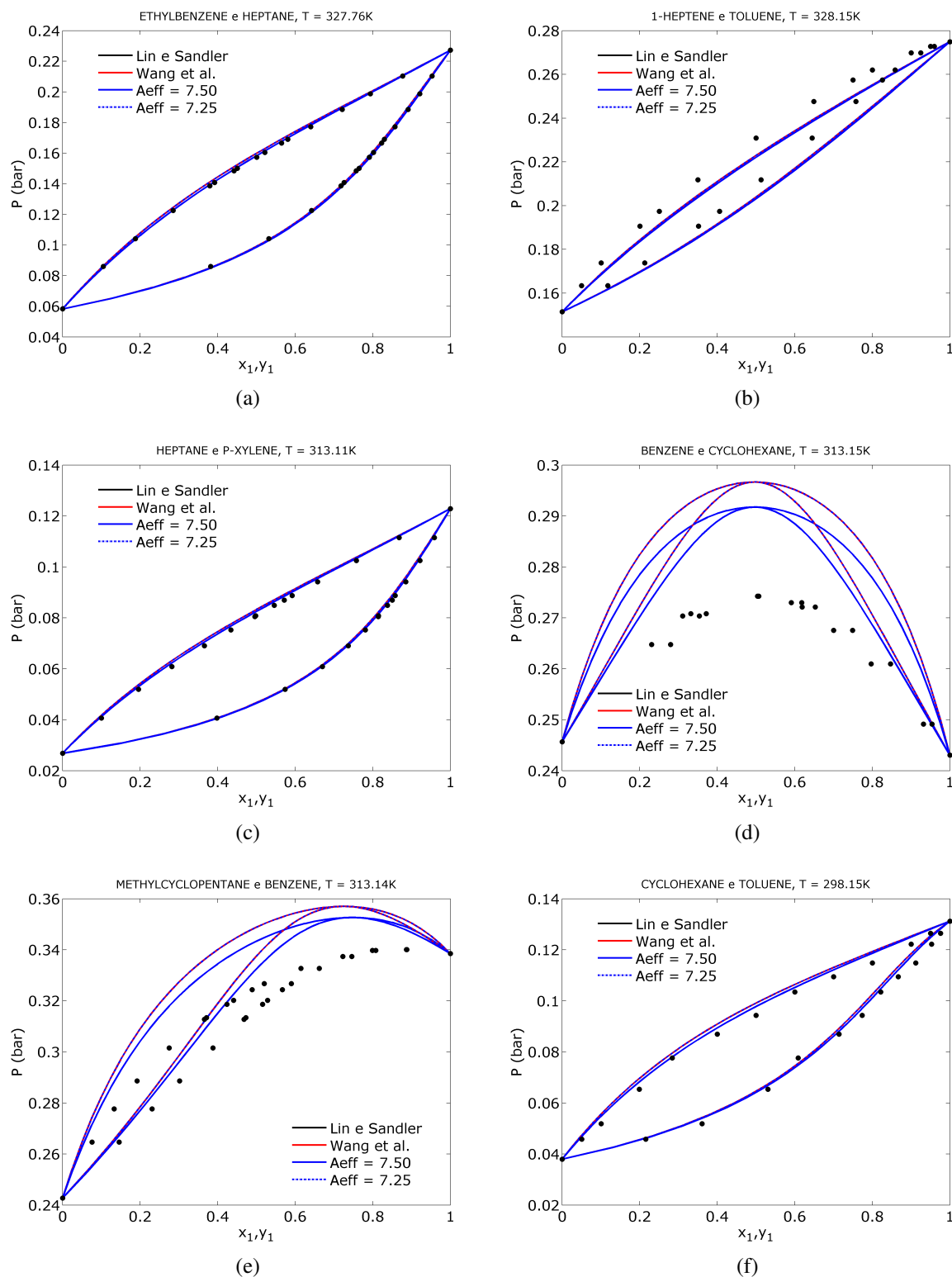


Figura B.5: Resultados para os sistemas contendo duas substâncias apolares

As Figuras B.6i e B.6j mostram os maiores desvios encontrados para este tipo de sistema que foram os mesmos para os modelos estudados, não sendo encontrada uma justificativa para este comportamento.

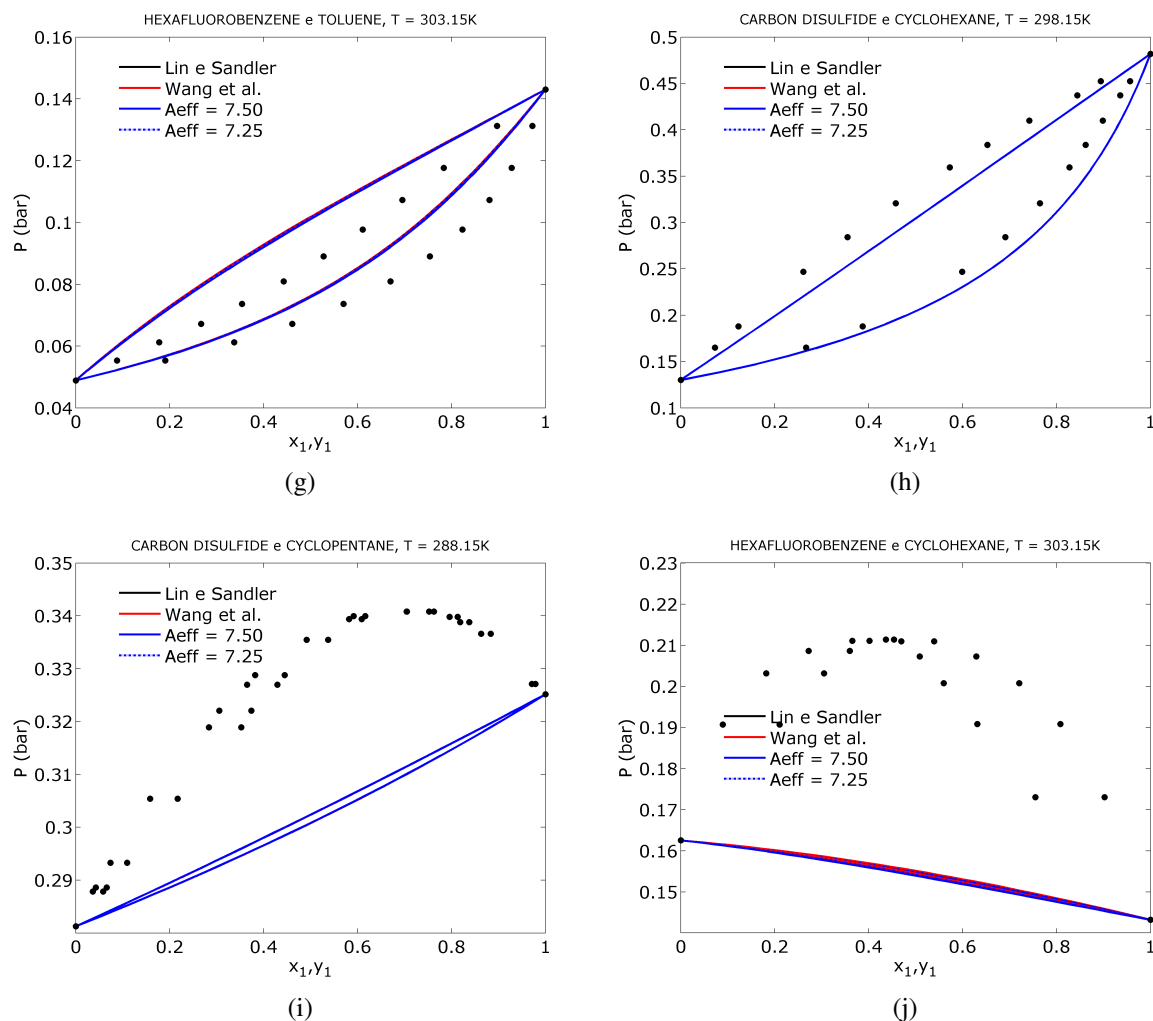
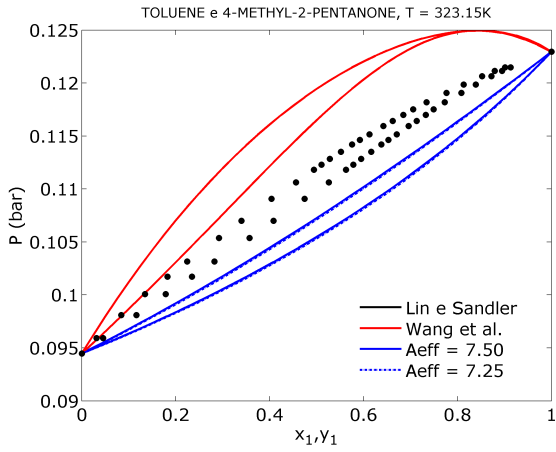


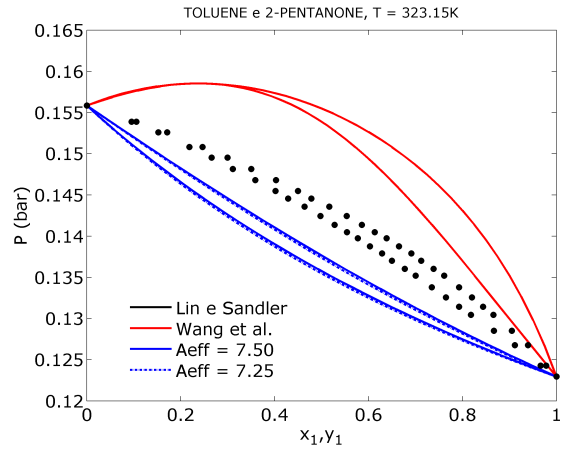
Figura B.5: (Continuação) Resultados para os sistemas contendo duas substâncias apolares

B.1.2 Sistemas apolar-polar

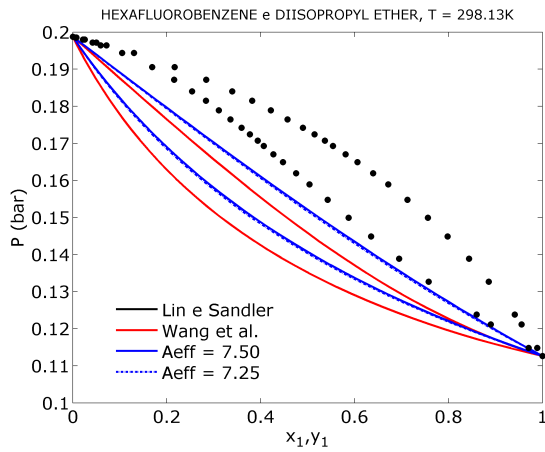
Os resultados para os sistemas contendo uma substância apolar e outra polar são exibidos na Figura B.6. Nestes sistemas já é possível observar os efeitos das ligações de hidrogênio. Não foi possível, pela observação da Figura B.6, verificar um comportamento similar ou alguma tendência de um modelo particular. Alguns resultados indicaram que o melhor modelo foi o modelo de WANG *et al.* (2007), como nas Figuras B.7l, B.7o e B.7p. Já outros indicaram que a proposta realizada foi melhor, fato indicado nas Figuras B.6f, B.7k e B.7n. Apenas na Figura B.7g os resultados indicam que o melhor modelo foi o COSMO-SAC original de LIN e SANDLER (2002), entretanto, o desempenho do modelo proposto foi muito próximo dos dados experimentais.



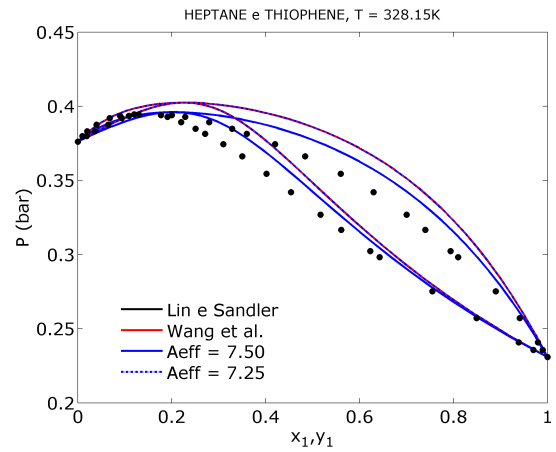
(a)



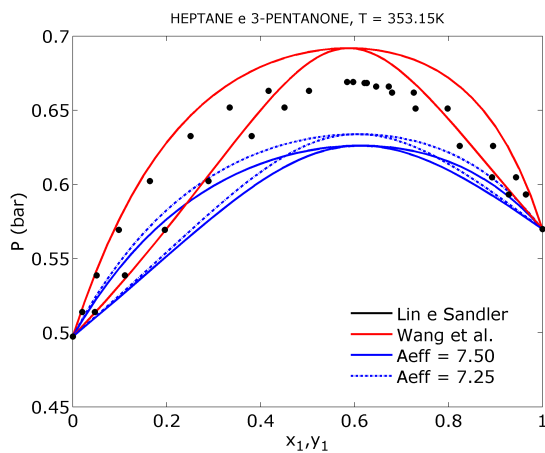
(b)



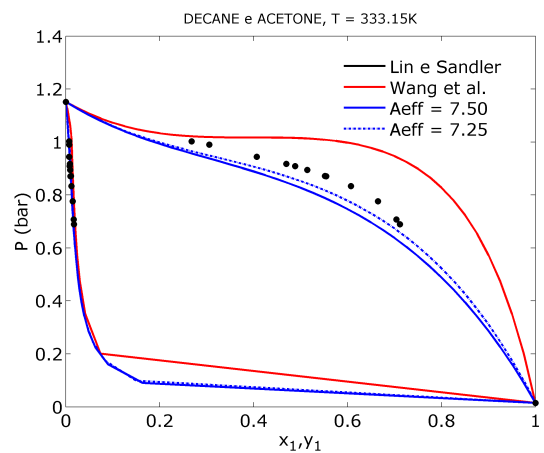
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura B.6: Resultados para os sistemas contendo uma substância apolar e uma polar

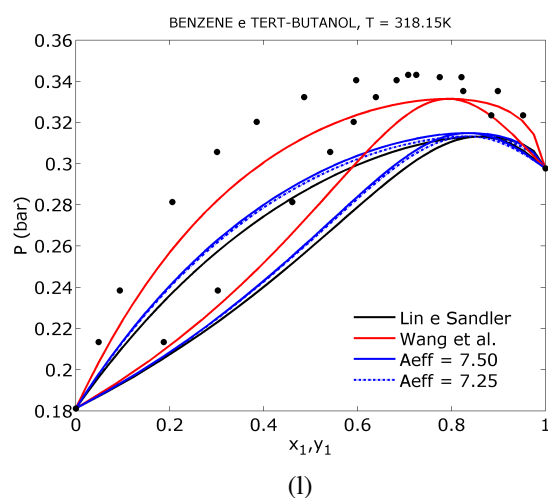
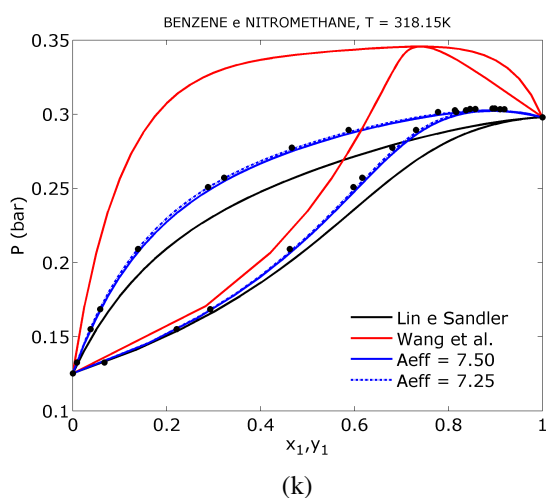
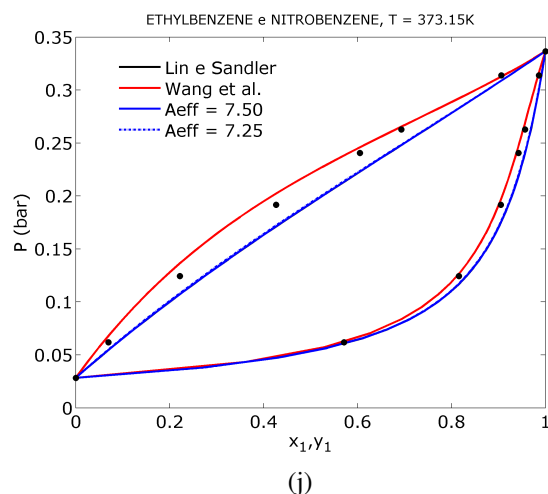
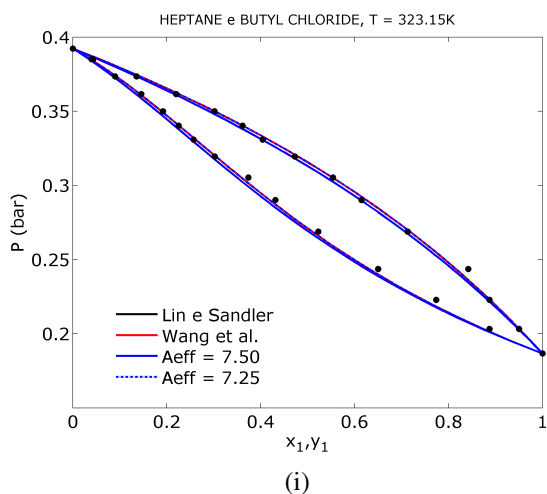
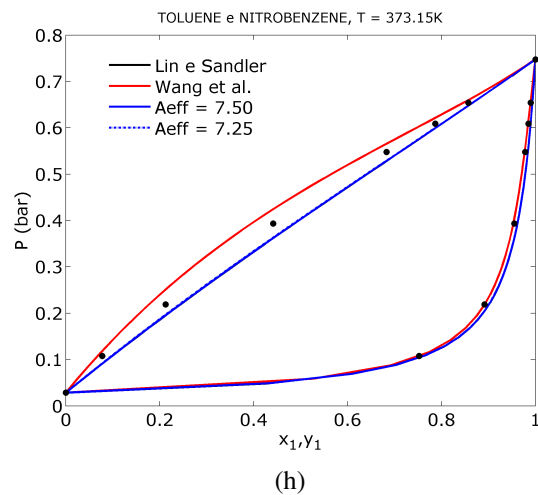
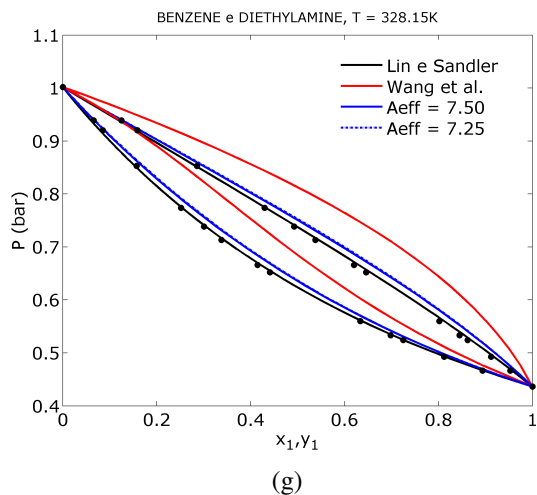


Figura B.6: (Continuação) Resultados para os sistemas contendo uma substância apolar e uma polar

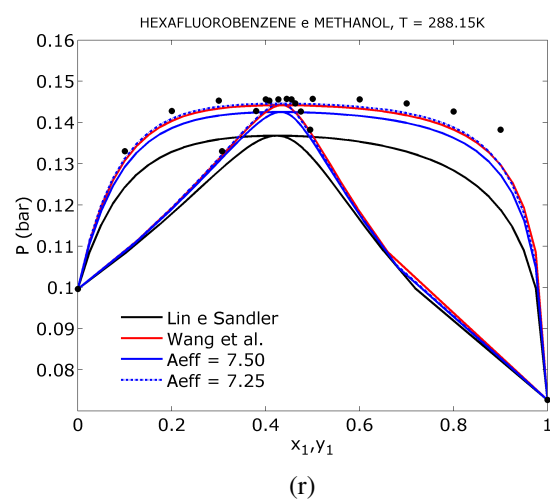
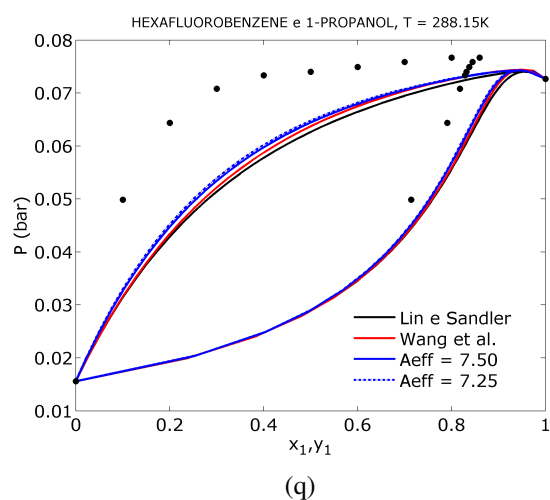
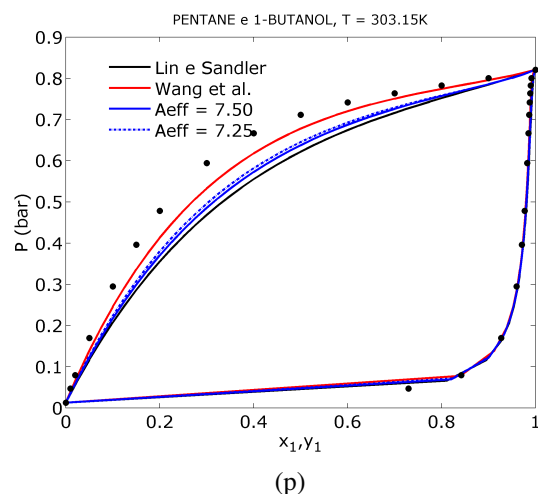
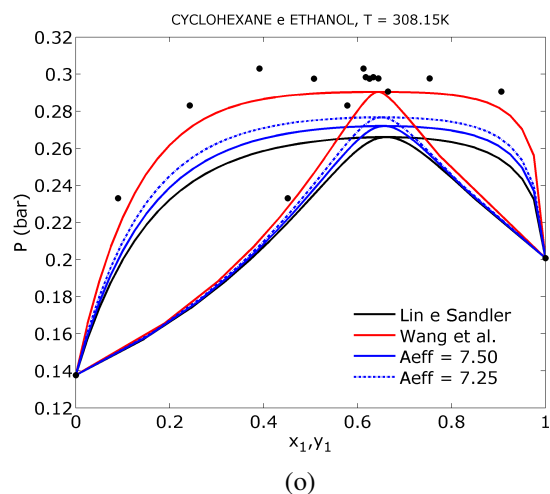
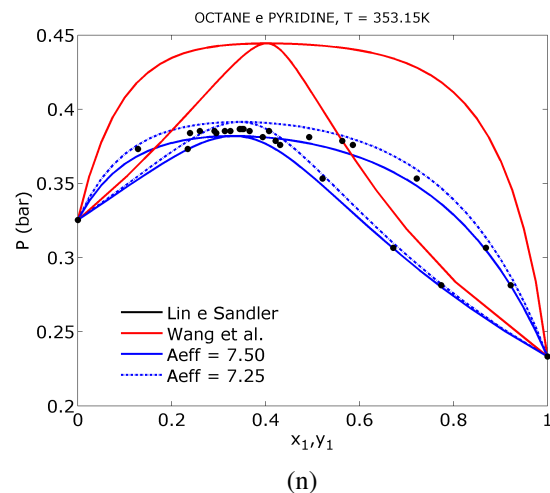
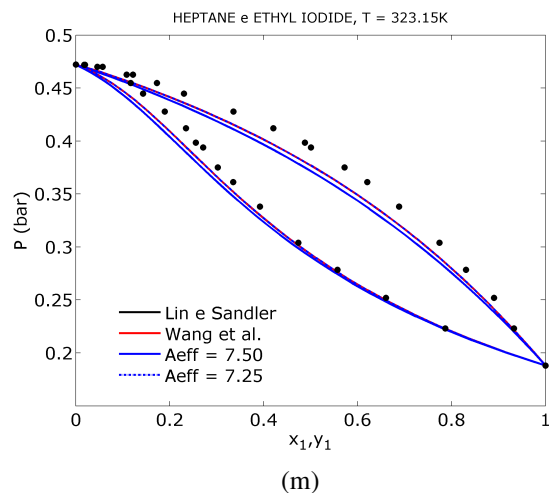


Figura B.6: (Continuação) Resultados para os sistemas contendo uma substância apolar e uma polar

Um resultado curioso é exibido pelas Figuras B.6a e B.6b, nas quais o comportamento do modelo de WANG *et al.* (2007) é oposto ao dos outros modelos e embora quantitativa-mente distante da realidade experimental, apresenta desvios positivos em relação à lei de Raoult que também são encontrados nos dados experimentais. Todavia este modelo prediz a formação de azeótropo que não é real. Já na Figura B.6c todos os modelos apresentam desvios da lei de Raoult contrários ao apresentado pelo sistema de estudo e o modelo de WANG *et al.* (2007). A Figura B.6d exibe comportamento similar ao encontrado nas Figuras B.5d e B.5e.

B.1.3 Sistemas polar-polar

Para os sistemas contendo dois compostos polares, mais uma vez, não foi possível encontrar um padrão de comportamento dos modelos testados para descrição dos sistemas de estudo. A Figura B.7 exibe os resultados para os diversos sistemas deste tipo estudados.

Na Figura B.7a, por exemplo, observa-se que todos os modelos predisseram corre-

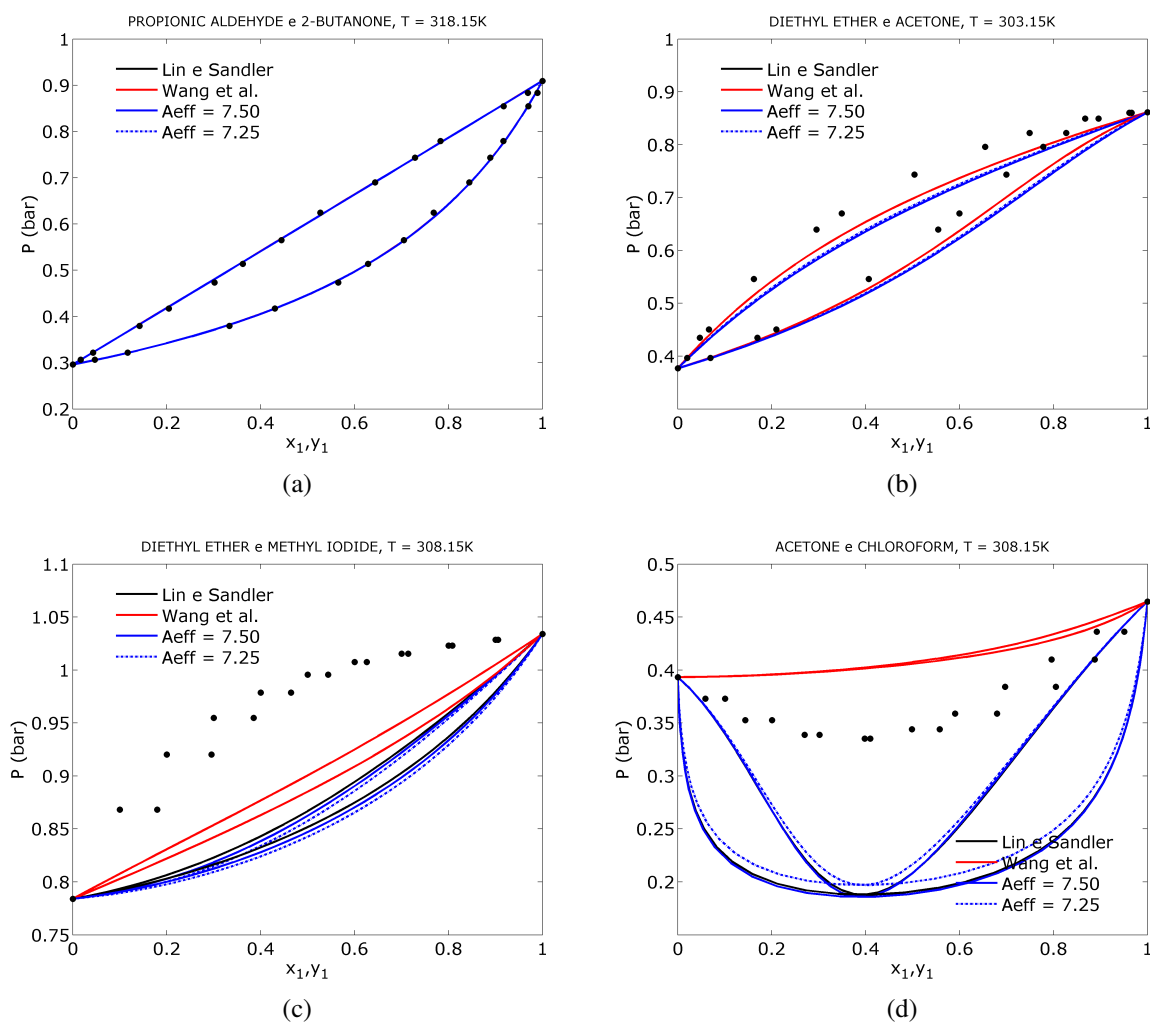


Figura B.7: Resultados para os sistemas contendo uma substância polar e uma polar

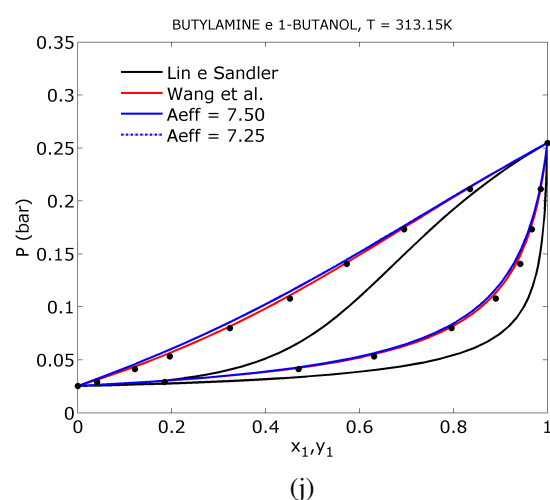
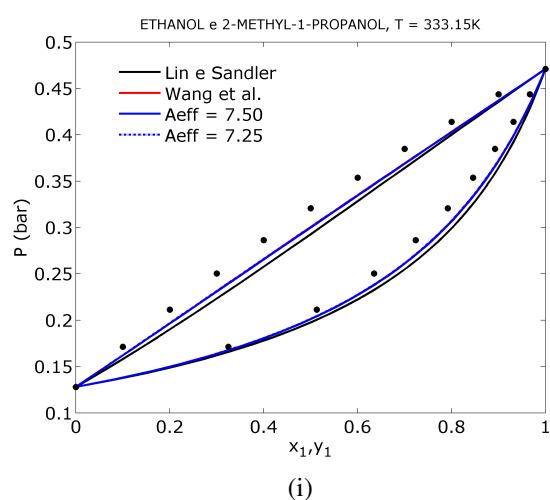
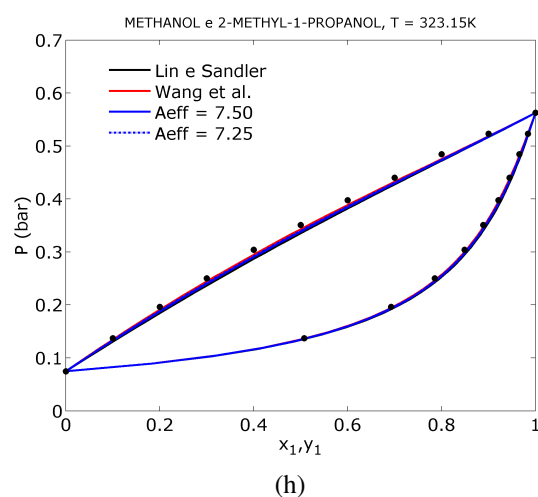
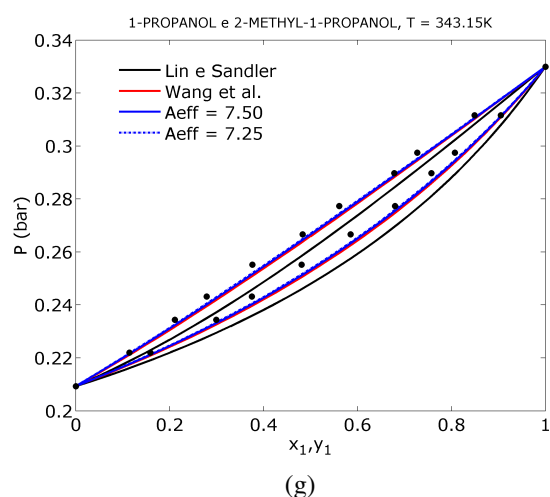
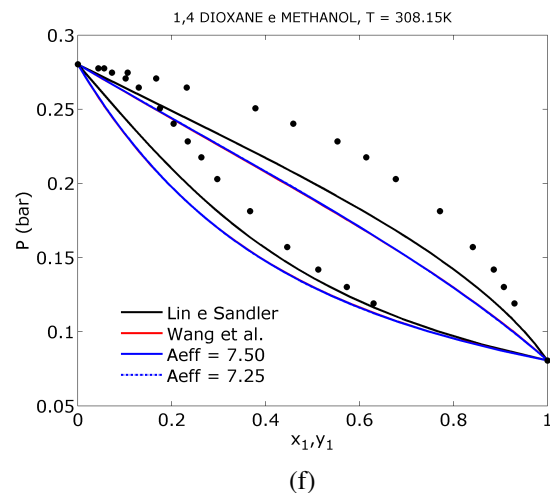
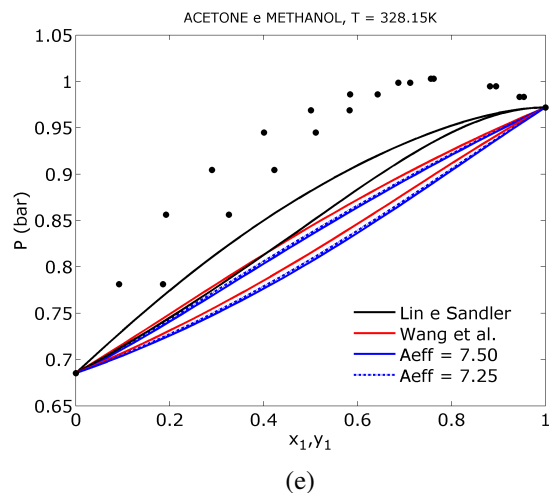


Figura B.7: (Continuação) Resultados para os sistemas contendo uma substância polar e uma polar

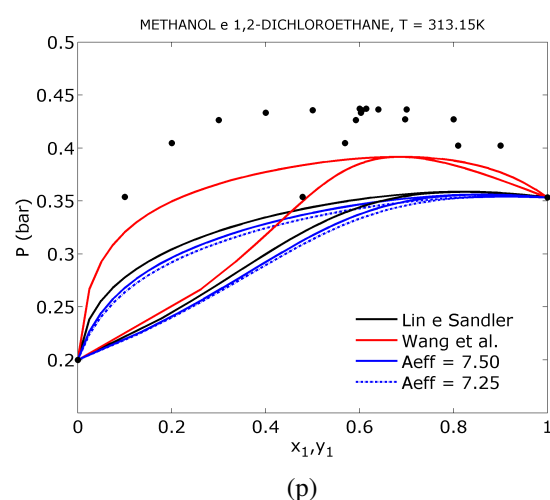
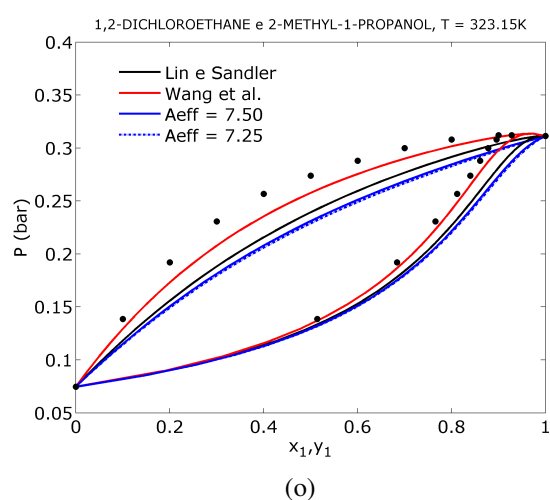
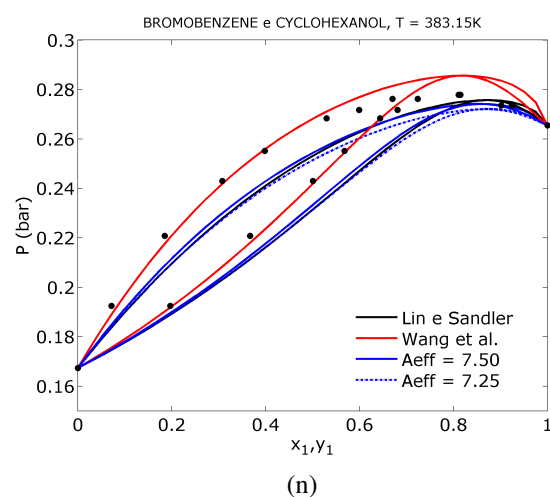
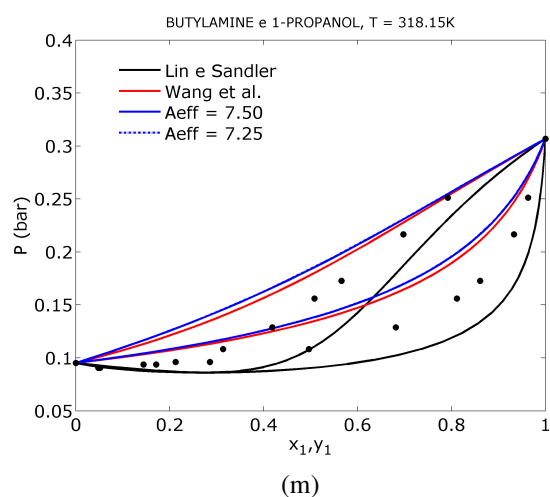
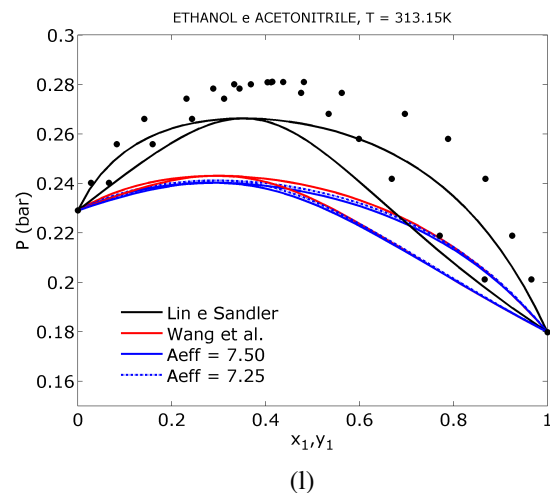
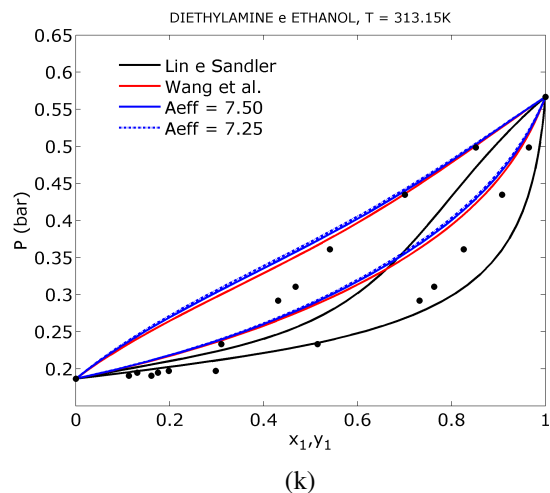


Figura B.7: (Continuação) Resultados para os sistemas contendo uma substância polar e uma polar

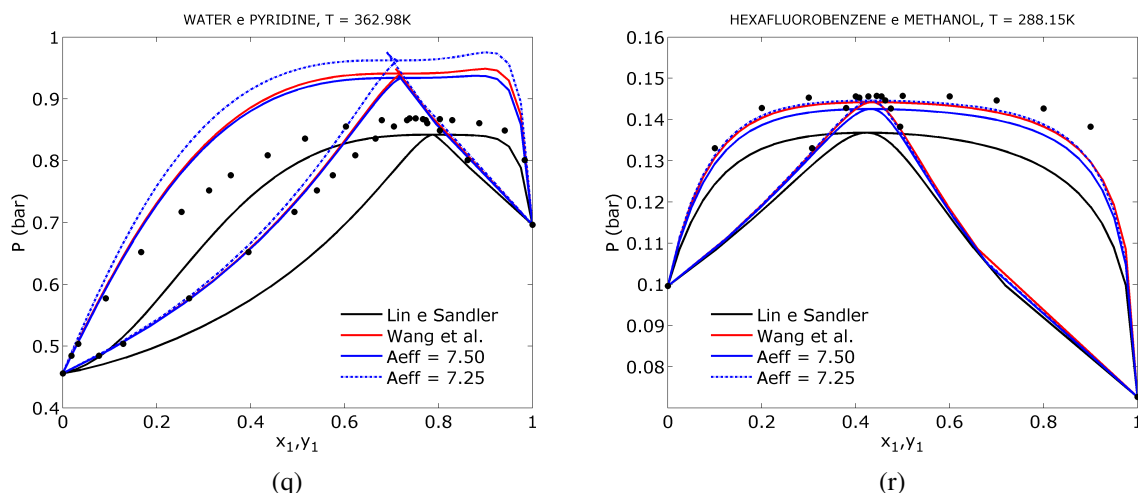


Figura B.7: (Continuação) Resultados para os sistemas contendo uma substância polar e uma polar

tamente o comportamento de solução ideal. Para o sistema exibido na Figura B.7b, o modelo de WANG *et al.* (2007) foi ligeiramente superior. O sistema exibido na Figura B.7c teve comportamento predito oposto ao observado para todos os modelos. A Figura B.7d apresenta um sistema que contém clorofórmio, uma molécula cujo tratamento via COSMO acaba super-estimando as contribuições para formação de ligação de hidrogênio (LIN e SANDLER, 2002). Este comportamento é claramente observado para os modelos COSMO-SAC original de LIN e SANDLER (2002) e o modelo proposto, os quais informaram pressões de equilíbrio abaixo dos valores experimentais. O modelo de WANG *et al.* (2007), que desconsidera a contribuição para ligação de hidrogênio a partir de átomos de cloro, acabou ficando mais próximo da realidade experimental, todavia com um ligeiro desvio. O sistema descrito pela Figura B.8e contém acetona e metanol e teve a predição melhor realizada pelo modelo de LIN e SANDLER (2002). Contudo, os desvios ainda foram relativamente elevados, mesmo para esta melhor predição. Acredita-se que o efeito da tautomeria da acetona contribua para isto. Na Figura B.8f nenhum modelo foi capaz de prever a formação de azeótropo. O modelo de WANG *et al.* (2007) e o modelo proposto, mesmo com valores de área efetiva distintos, acabaram levando a uma mesma predição. O único modelo que teve um comportamento diferente foi o COSMO-SAC original de LIN e SANDLER (2002), que acabou apresentando os menores desvios. O comportamento inverso é exibido nas Figuras B.8g, B.8i e B.8j, nas quais o COSMO-SAC de LIN e SANDLER (2002) apresentou maiores desvios comparado aos outros modelos, que exibiram comportamentos muito similares. Especificamente, na Figura B.8l, a predição de todos os modelos estudados indicaram uma composição de azeótropo muito perto da encontrada experimentalmente, mas somente o modelo de LIN e SANDLER (2002) teve valores de pressão predita mais próximas dos dados disponíveis. O modelo de WANG *et al.* (2007) teve melhor desempenho quando comparado com os outros modelos estu-

dados para os sistemas representados pelas Figuras B.8n, B.8o e B.8p. Sendo que os sistemas das Figuras B.8n e B.8o, que contém compostos clorados em ELV com alcoóis, o modelo de WANG *et al.* (2007), que despreza a formação de ligações de hidrogênio em compostos clorados, acabou exibindo comportamento mais repulsivo do que nos outros modelos.

No sistema água e piridina, exibido pela Figura B.8q, é possível identificar comportamento anômalo para o modelo proposto e o modelo de WANG *et al.* (2007). Isto ocorre quando a descrição do modelo acaba predizendo o formação do ELL. Para este sistema, o modelo LIN e SANDLER (2002) teve menores desvios, apesar de falhar na predição da faixa de baixa concentração. Por fim, o sistema mostrado na Figura B.8r foi melhor representado pelos modelos de WANG *et al.* (2007) e o modelo proposto, com ligeira vantagem para o modelo com área efetiva igual a $7,25 \text{ \AA}^2$.

B.1.4 Sistemas imiscíveis

Sistemas imiscíveis em ELV tem difícil descrição, visto que estão perto da separação líquido-líquido. A Figura B.8 exhibe os resultados da predição para sistemas deste tipo. Como pode ser observado, foi encontrado comportamentos anômalos em todos os sistemas estudados. O modelo de WANG *et al.* (2007) acabou apresentando claramente este comportamento nas Figuras B.8a, B.8b e B.9c. O modelo proposto acabou indicando erroneamente a formação do ELL em todos os sistemas imiscíveis estudados, embora sem ter o mesmo comportamento do modelo de WANG *et al.* (2007).

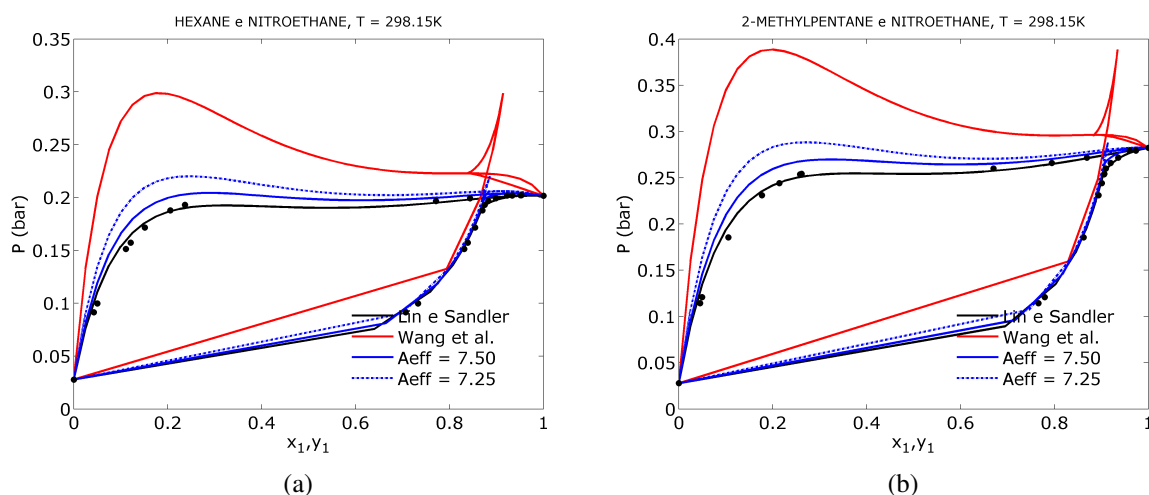


Figura B.8: Resultados para os sistemas contendo substâncias imiscíveis

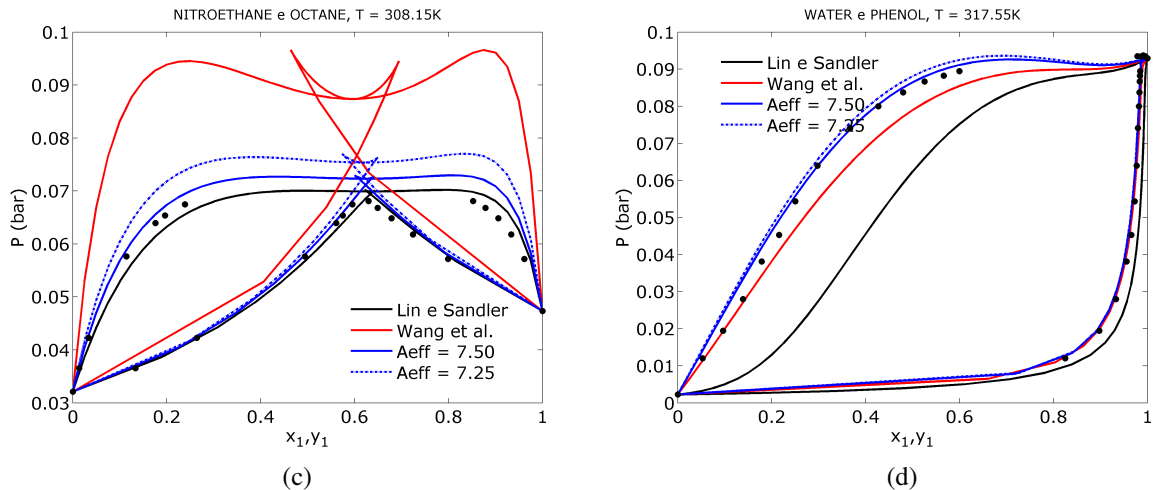


Figura B.8: (Continuação) Resultados para os sistemas contendo substâncias imiscíveis

Curiosamente, o modelo COSMO-SAC original de LIN e SANDLER (2002) apresentou os melhores resultados para maioria dos sistemas, com exceção apenas do sistema exibido na Figura B.9d. Entretanto, o modelo foi o único que não apresentou separação líquido-líquido para este sistema.

B.1.5 Sistemas com ácidos carboxílicos

Dois sistemas contendo ácidos carboxílicos foram estudados e os resultados são expressos na Figura B.9.

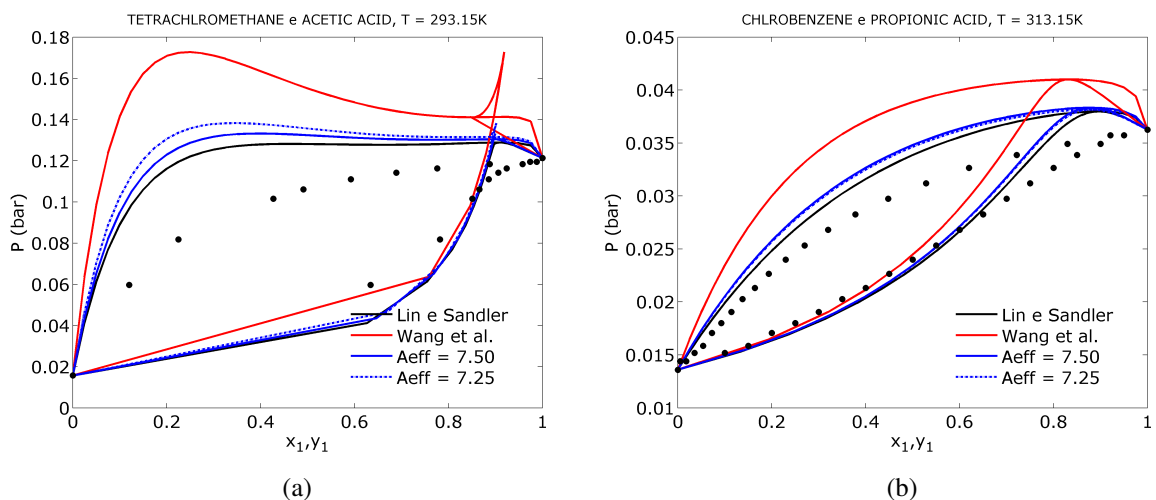


Figura B.9: Resultados para os sistemas contendo ácidos carboxílicos

Observa-se que o modelo de WANG *et al.* (2007) foi o que apresentou maiores desvios, especialmente na Figura B.9a. O melhor modelo para tais sistemas foi o COSMO-SAC original de LIN e SANDLER (2002).