



EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS COM ELETRÓLITOS: ANÁLISE DE MODELOS DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS EM EXCESSO

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Fernando Luiz Pellegrini
Pessoa

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2011

EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS COM ELETRÓLITOS: ANÁLISE DE
MODELOS DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS EM EXCESSO

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Marcio Schwaab, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2011

Costa, Cauê Torres de Oliveira Guedes

Equilíbrio de Fases em Sistemas com Eletrólitos: Análise de Modelos de Energia Livre de Gibbs em Excesso/Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XVIII, 148 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 90 – 93.

1. Eletrólitos. 2. Equilíbrio de Fases. 3. Análise estatística. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Aos meus familiares, minha
namorada e aos amigos*

*“A coisa mais indispensável a
um homem é reconhecer o uso
que deve fazer do seu próprio
conhecimento ”*

Platão

Agradecimentos

Gratidão, nobre sentimento, difícil de traduzí-lo em palavras. Sou grato a muita gente. E este trabalho só foi possível graças a amizade, colaboração (e paciência) de muitos.

Primeiramente, meus familiares. Meu pai Marcos e minha mãe Celia que me deram sempre condições para ter uma vida boa sem muitos transtornos. E ensinaram-me muito. Ensinaamentos passados por eles a mim, e por mim a eles. Sou quem eu sou por eles e sem eles eu o nada eu seria. Pai, obrigado pelos limites impostos, pelos valores ensinados, senso de justiça, ajudas com problemas e muito mais coisas. Mãe, obrigado pelas conversas, carinho, acolhimento, suporte e inclusive seus desabafos. Mesmo a distância a algum tempo, os vendo poucas vezes no ano, sinto que a cada dia os tenho por perto todos os dias. Não posso deixar de citar meu irmão Luan, que eu não consigo aceitar que já esteja com 21 anos! Lembro-me de nossas brincadeiras e até de nossas brigas. Tenho saudades daquele nosso tempo! Conte sempre comigo. Além deles minhas duas irmãzinhas queridas, Maria Carolina e Vitória, que não tenho, infelizmente, o privilégio de acompanhar de perto o crescimento delas. Agradeço aos meus avós: Marcos pelo carinho, Graziela pela espiritualidade, Glória pela amorosidade e Alfredo pela sabedoria. E claro, tios e primos (que são muitos).

Quero agradecer também aos meus orientadores:

- Prof. Fernando Pellegrini pelas conversas esclarecedoras, a amizade, confiança depositada em mim e no meu trabalho.
- Prof. Argimiro Secchi pela discussões sempre produtivas, as ideias enriquecedoras, a dedicação e atenção.

Sou grato também ao programa de Engenharia Química de COPPE e seus funcionários como Paulinha, Luciana Arthur, entre outros. Aos professores das disciplinas de mestrado, principalmente os professores Argimiro, Fred, Príamo e José Carlos, pelos conteúdo e dedicação nas aulas e fora delas, e todo o fascinante conhecimento que passaram aos alunos.

Agradeço também ao pessoal da G-130, pela convivência agradabilíssima no laboratório. Em especial ao André Alberton, Fabrício, Eduardo Lemos (*monstro*),

Isaias, Keila, Kese, Pedro Alijó, pela amizade, acolhimento, cumplicidade, conhecimento e, principalmente, as risadas! Também a nova turma do laboratório: Bruno, Juliana e Priscila. E também ao José da Paixão, que voltou para sua terra natal, mas, mesmo lá, sempre surge com boas conversas sobre Termodinâmica.

Aos amigos do GIPQ, principalmente ao Alcides, André Alann, Rafael Tini, Fábio, Pedro Falcão, Reinaldo, Ana e Raquel. Sempre foram solícitos em tudo. Contem comigo sempre!

Aos amigos da graduação, Maurilio, Mega (Rodrigo), Feliz (Ju Braga), Diogo, Cy, Larissa, tio Pedro, Julie, Vitão, Markov, que sempre reclamavam da minha ausência nos eventos sempre justificada pelo mestrado.

Aos colegas que batalharam comigo nas disciplinas, Keila, Chico, Estevão, Pedro, Priscila, Milene, Antônio, Robert, Nathalia, Luciana, Maira, Isabelli, Leon, Francis, Edson, Flávio, Thiago (que “fugiu” para PETROBRAS). Se eu esqueci de alguém, perdoem-me,

Ao pessoal do IMPRO, o professores Cláudio Amado, Ana Paula, Bernado e aos amigos Marcello, Fernanda, Lola, Isadora, Luis, Rafael, Zenon e Marcos. Graças a vocês, as noites de terça viraram uma terapia divertidíssima. Mesmo com apenas um ano dessa terapia o vínculo de amizade já é forte! Isso sem falar do campeonato carioca de improvisação! Time dos insetos em terceiro lugar! Quem diria, hein? Valeu Marcos, Zenon e Rafael.

Aproveito também para dedicar um agradecimento separado para três grandes amigos:

- André França, grande amigo, muito verdadeiro e que nunca te deixa sozinho. infelizmente não temos o mesmo contato de antes! Tenho saudade dos papos e dos episódios de Simpsons!
- Maurilio Mesquita, pessoa fantástica que sempre se pode contar, a qualquer hora e dia! Sempre presente (ao menos virtualmente) e pronto para uma conversa.
- Pedro Portugal, amigos desde os remotos tempos do primeiro ano do segundo grau, lá nos Canarinhos de Petrópolis. Presente em muitos momentos importantes da minha vida.

Sou grato, também, a minha namorada, Dani, que esteve comigo durante todo este tempo de trabalho, sendo paciente quando era preciso. Sem você do meu lado, o trabalho seria mais árduo, a vida mais monótona e esta caminhada muito mais estafante. Obrigado pela alegria que me dá em poder estar, não apenas do seu lado, mas junto de você, por ajudar a me entender, nos entender, nos ajudar, ser feliz e te fazer feliz. Linda, eu te amo.

Também agradeço à família de minha namorada por sempre me receber bem.
Obrigado Rose, Paulo, Paula, Debora e Fluke!

Não posso deixar de agradecer à FAPERJ pelo apoio financeiro.

Agradeço a Ele, o que quer (ou quem quer) que Ele seja. E por fim, agradeço a VIDA, que, como diria o poeta, “é bonita, é bonita e é bonita”!

OBRIGADO!

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

EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS COM ELETRÓLITOS: ANÁLISE DE MODELOS DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS EM EXCESSO

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa

Fevereiro/2011

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Programa: Engenharia Química

Eletrólitos são substâncias que, em fase líquida, se dissociam ao menos parcialmente em espécies eletricamente carregadas. Estas substâncias são utilizadas em diversos processos químicos, como na destilação extrativa. Na realização de projeto e análise destes processos, faz-se necessário o uso de modelos para descrição do comportamento termodinâmico do sistema. Logo, é importante que estes modelos tenham uma boa capacidade preditiva, visto que nem sempre é possível obter dados experimentais nas condições de operação. Sendo assim, é importante avaliar tais modelos e seus respectivos parâmetros a fim de verificar a validade dos mesmos aumentando a confiança na predição. Neste trabalho, dois modelos de G^{exc} , NRTL para eletrólitos e UNIQUAC estendido para eletrólitos (EUNI), foram avaliados estatisticamente visando a validação dos modelos e seus parâmetros. Para o modelo EUNI também foram avaliadas as abordagens simétrica e assimétrica para normalização do coeficiente de atividade iônico médio. O único modelo que conseguiu descrever todos os casos de estudo foi o modelo EUNI com normalização assimétrica. Foi encontrada uma restrição linear que surge na gênese de modelos de composição local, o que reduz o número de parâmetros a serem estimados. Também foram construídas as regiões de confiança para os modelos avaliados verificando alta correlação paramétrica, tendo sido encontradas regiões de confiança abertas. Foi construída a região de confiança para o modelo EUNI - Assimétrico com um número de parâmetros reduzido, contudo ainda foram encontradas regiões de confiança abertas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PHASE EQUILIBRIA IN ELECTROLYTES SYSTEMS: ANALYSIS OF
EXCESS GIBBS FREE ENERGY MODELS

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa

February/2011

Advisors: Argimiro Resende Secchi
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Department: Chemical Engineering

Electrolytes are substances that, while present in liquid phase, dissociate fully or partially into electrically charged species. They are used in many chemical processes such as extractive distillation. The use of models to describe the thermodynamic behavior of the systems is required in the analysis and design phases of chemical plants and it is necessary that they have a good predictive ability because it is not always possible to obtain experimental data under the same operations conditions. Therefore, it is important to evaluate such models and their parameters in order to verify their validity limits in order to increase their confidence in prediction. In this work, two models of G^{exc} , electrolyte NRTL and extended UNIQUAC (EUNI), were investigated statistically aiming at validating the models and their corresponding parameters. Regarding EUNI model, it was also evaluated following the symmetrical and asymmetrical approach of the mean ionic activity coefficient normalization. Only the EUNI-Asymmetrical model was able to describe all cases studied. A linear constraint of the parameters of the local compositions models was found, which reduces the number of parameters to be estimated. The confidence regions were also built for the models evaluated, detecting high parametric correlation, and open confidence regions were found as well. The confidence region for the model EUNI-Asymmetric with a reduced number of parameters was built. However, the presence of open confidence regions was still detected.

Sumário

Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Abreviaturas	xviii
1 Introdução	1
1.1 Importância do EFSE	1
1.2 Importância da modelagem	2
1.3 Objetivo	2
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Equilíbrio de Fases	4
2.1.1 Propriedades em Excesso	7
2.2 Modelos Termodinâmicos para sistemas não-eletrolíticos	7
2.2.1 O modelo de Wilson	8
2.2.2 O Modelo NRTL	9
2.2.3 O Modelo UNIQUAC	10
2.3 Termodinâmica de Eletrólitos	11
2.4 Modelos Termodinâmicos de Longo Alcance	15
2.4.1 O Modelo de Debye-Hückel	17
2.5 Equilíbrio de Fases em Sistemas Eletrolíticos	18
2.6 Conclusões	29
3 Metodologia	31
3.1 O problema de estimação de parâmetros	31
3.1.1 Os modelos avaliados	32
3.1.2 A função objetivo	33
3.1.3 O Método de Otimização	35
3.1.4 O banco de dados e as incertezas	36
3.2 Avaliação estatística	37
3.2.1 Validação dos modelos	37

3.2.2	Construção da região de confiança paramétrica	39
3.2.3	Verificação dos erros paramétricos	41
3.3	Procedimento computacional utilizado	44
3.4	Restrição algébrica de parâmetros de modelos de composição local . .	45
3.5	Conclusões parciais	48
4	Resultados e Discussão	49
4.1	A estimação de parâmetros	49
4.1.1	Cloreto de Potássio em água	50
4.1.2	Cloreto de Sódio em água	52
4.1.3	Sulfato de Sódio em água	54
4.1.4	Sulfato de Potássio em água	55
4.1.5	Cloreto de Cálcio em água	56
4.1.6	Conclusões parciais	57
4.2	Regiões de Confiança	58
4.2.1	Cloreto de Potássio	58
4.2.2	Cloreto de Sódio	66
4.2.3	Sulfato de Sódio	69
4.2.4	Sulfato de Potássio	71
4.2.5	Cloreto de Cálcio	73
4.2.6	Conclusões Parciais	76
4.3	Erros paramétricos	80
4.3.1	Cloreto de potássio	80
4.3.2	Cloreto de Sódio	82
4.3.3	Sulfato de sódio	82
4.3.4	Sulfato de potássio	83
4.3.5	Cloreto de Cálcio	83
4.3.6	Conclusões Parciais	84
4.4	Redução no número de parâmetros	84
4.5	Conclusões Parciais	85
5	Conclusões	87
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	88
	Referências Bibliográficas	90
A	O modelo de Debye-Hückel	94
B	As Rotinas Utilizadas	99
B.1	Programa Principal	99
B.2	Dados experimentais	117

B.2.1	Cloreto de Potássio	117
B.2.2	Cloreto de Sódio	124
B.2.3	Sulfato de Sódio	131
B.2.4	Sulfato de Potássio	135
B.2.5	Cloreto de Cálcio	137
C	Restrição linear dos parâmetros de modelos de composição local	143
C.1	Prova por indução	143
C.2	Prova algébrica	147

Lista de Figuras

2.1	Representação de um sistema fechado	4
3.1	Influência da incerteza experimental na predição do comportamento experimental. Adaptado de SCHWAAB e PINTO [1]	32
3.2	Exemplo de um experimento fictício e ajuste com diferentes modelos polinomiais.	38
3.3	A representação do experimento ilustrado pela Figura 3.2 com a inclusão de desvios na ordem de 0,01.	39
3.4	A representação do experimento ilustrado pela Figura 3.2 com a inclusão de desvios na ordem de 0,1.	40
3.5	Interface gráfica criada no trabalho.	45
4.1	Resultados da estimação de parâmetros para o sistema com cloreto de potássio.	50
4.2	<i>Zoom</i> da Figura 4.1 na região de alta concentração.	51
4.3	Representação do comportamento do sistema KCl em água através do modelo de Debye-Hückel.	52
4.4	Resultados da estimação de parâmetros para o sistema com cloreto de sódio.	53
4.5	Representação do comportamento do sistema NaCl em água através do modelo de Debye-Hückel.	53
4.6	Resultados da estimação de parâmetros para o sistema com sulfato de sódio.	54
4.7	Representação do comportamento do sistema Na ₂ SO ₄ em água através do modelo de Debye-Hückel.	55
4.8	Resultados da estimação de parâmetros para o sistema com sulfato de potássio.	56
4.9	Representação do comportamento do sistema K ₂ SO ₄ em água através do modelo de Debye-Hückel.	56
4.10	Resultados da estimação de parâmetros para o sistema com cloreto de cálcio.	57

4.11	Representação do comportamento do sistema CaCl_2 em água através do modelo de Debye-Hückel.	58
4.12	Região de confiança dos parâmetros do modelo NRTL para eletrólitos.	59
4.13	Região de confiança dos parâmetros a_{s+} e a_{s-} do modelo EUNI - Simétrico para o sistema KCl.	60
4.14	<i>Zoom</i> na Figura 4.13.	60
4.15	Região de confiança dos parâmetros a_{s+} e a_{+s} do modelo EUNI - Simétrico para o sistema KCl.	61
4.16	Respostas obtidas pelo otimizador determinístico para os parâmetros a_{s+} e a_{+s} do modelo EUNI - Simétrico para o sistema KCl.	61
4.17	Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} do modelo EUNI - Simétrico para o sistema KCl.	62
4.18	<i>Zoom</i> na Figura 4.13.	62
4.19	Região de confiança dos parâmetros a_{s+} e a_{s-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.	63
4.20	Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.	64
4.21	Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.	64
4.22	Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.	65
4.23	Espaço de confiança dos parâmetros a_{s-} , a_{+s} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.	65
4.24	Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.	66
4.25	Região de confiança dos parâmetros a_{+-} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.	66
4.26	Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl.	67
4.27	Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl.	67
4.28	Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl.	68
4.29	Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl.	68
4.30	Região de confiança dos parâmetros a_{+-} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl.	69
4.31	Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema Na_2SO_4	69

4.32	Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema Na_2SO_4	70
4.33	Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema Na_2SO_4	70
4.34	Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema Na_2SO_4	71
4.35	Região de confiança dos parâmetros a_{+-} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema Na_2SO_4	71
4.36	Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema K_2SO_4	72
4.37	Valores da função objetivo encontrados pelo otimizador determinístico no plano dos parâmetros a_{s-} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema K_2SO_4	72
4.38	Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema K_2SO_4	73
4.39	Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema CaCl_2	74
4.40	Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema CaCl_2	74
4.41	Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema CaCl_2	75
4.42	Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema CaCl_2	75
4.43	Região de confiança dos parâmetros a_{+-} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema CaCl_2	76
4.44	Região de confiança dos parâmetros τ_{s-} e τ_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl	77
4.45	Região de confiança dos parâmetros τ_{+s} e τ_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl	77
4.46	Representação do modelo EUNI com os parâmetros de MACEDO <i>et al.</i> [2] e SANDER <i>et al.</i> [3] para o sistema contendo água e KCl	79
4.47	Representação do modelo EUNI com os parâmetros de MACEDO <i>et al.</i> [2] e SANDER <i>et al.</i> [3] para o sistema contendo água e NaCl	80
4.48	Representação da região de confiança dos 3 parâmetros estimados para o sistema K_2SO_4	85

Lista de Tabelas

2.1	Desvio relativo médio dos modelos testados em diferentes sistemas . . .	29
3.1	Tabela com a soma dos desvios quadráticos de cada modelo	37
4.1	Parâmetros de área e volume utilizados no trabalho	50
4.2	Valores da função objetivo para o sistema com cloreto de potássio . . .	51
4.3	Valores da função objetivo para o sistema com cloreto de sódio	52
4.4	Valores da função objetivo para o sistema com sulfato de sódio	54
4.5	Valores da função objetivo para o sistema com sulfato de potássio . . .	55
4.6	Valores da função objetivo para o sistema com cloreto de cálcio	57
4.7	Parâmetros a_{ij}^* do trabalho de MACEDO <i>et al.</i> [2] e SANDER <i>et al.</i> [3]	79
4.8	Parâmetros $\delta_{ij,m}$ do trabalho de MACEDO <i>et al.</i> [2] e SANDER <i>et al.</i> [3]	79
4.9	Valores dos parâmetros do modelo NRTL para eletrólitos para o sis- tema com KCl	81
4.10	Valores dos parâmetros do modelo EUNI - Simétrico para o sistema com KCl	81
4.11	Valores dos parâmetros do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema com KCl	82
4.12	Valores dos parâmetros do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema com NaCl	82
4.13	Valores dos parâmetros do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema com Na ₂ SO ₄	83
4.14	Valores dos parâmetros do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema com K ₂ SO ₄	83
4.15	Valores dos parâmetros do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema com CaCl ₂	84
C.1	Relação entre o número de componentes N_{comp} e o número de parâ- metros a_{ij} , u_{ij} e o posto da matriz C.	146

Lista de Abreviaturas

CPA	<i>Cubic Plus Association</i> , p. 18
EFSE	Equilíbrio de Fases em Sistemas Eletrolíticos, p. 1
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido, p. 26
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor, p. 26
EUNI	UNIQUAC estendido para eletrólitos, p. 28
MDH	Modelo de Debye-Hückel, p. 17
MSA	<i>Mean Spherical Approximation</i> , p. 18
NRTL	<i>Non-Random, Two Liquids</i> , p. 9
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> , p. 40
PDH	Modelo de Pitzer-Debye-Hückel, p. 19
UNIFAC	<i>Universal QuasiChemical Functional-Group Activity</i> , p. 11
UNIQUAC	<i>Universal QuasiChemical</i> , p. 10

Capítulo 1

Introdução

O estudo de soluções eletrolíticas é realizado há muito tempo. Em 1887, mais precisamente, Arrhenius reportou a existência de certas substâncias que quando solubilizadas em água produziam soluções que apresentavam propriedades elétricas. Tais substâncias foram alcunhadas de eletrólitos. Por apresentarem carga elétrica em fase líquida possuem características diferentes de soluções tradicionais e são largamente utilizados em plantas químicas, para diversas funções. O conhecimento e a predição do comportamento destas soluções é crucial para a análise e síntese de processos. O presente capítulo mostra a importância do Equilíbrio de Fases em Sistemas Eletrolíticos (EFSE), destacando a necessidade de construção de modelos precisos para utilização em projetos industriais.

1.1 Importância do EFSE

Eletrólitos são utilizados em plantas químicas, por exemplo, como agentes de separação para destilação azeotrópica ou extrativa. Devido às fortes interações provocadas pelas forças eletrostáticas destes compostos é possível, mesmo em baixas concentrações, deslocar fortemente o equilíbrio de soluções e assim quebrar o azeotropismo.

Outra área de estudo na qual eletrólitos tem um papel importante é a área de biotecnologia. Aminoácidos e peptídeos são eletrólitos que se dissociam parcialmente e para o processo de purificação dos mesmos são necessários conhecimentos do EFSE.

Citam-se, como principais exemplos do uso de eletrólitos em engenharia química [4]:

1. Absorção: Processo de remoção de gases como CO_2 e H_2S de correntes gasosas visando redução da poluição atmosférica. Tais gases, na fase líquida, podem associar-se com outros compostos formando íons;
2. Cristalização extrativa: Precipitação de sais utilizando solventes orgânicos para deslocar o equilíbrio, como na cristalização do nitrato de sódio usando

isopropanol;

3. Cristalização fracional: Utilizados em produção de fertilizantes como fosfato de amônia, sulfato de potássio ou nitrato de amônia, este processo é baseado na diferença de solubilidades dos compostos, sendo possível obter sais com alta pureza;
4. Destilação extrativa: Como supracitado, a utilização de sais para quebra de azeotropismo;
5. Extração líquido-líquido: Utilizada na recuperação de biomoléculas, produção de biodiesel, etc.

A representação de tais processos necessita de modelos e conceitos importantes de termodinâmica de soluções eletrolíticas que são discutidos no Capítulo 4.

1.2 Importância da modelagem

No projeto de uma planta química, faz-se necessário o conhecimento do comportamento das soluções. Para tanto são utilizados modelos matemáticos que necessitam, normalmente, de dados experimentais para ajustar alguns parâmetros. É importante que se tenha confiança na predição do modelo visto que os dados utilizados podem não ser encontrados na faixa de operação desejada, sendo interessante a utilização de modelos fenomenológicos a fim de aumentar-se a capacidade de predição dos modelos termodinâmicos.

Uma boa representação matemática dos fenômenos é crucial para um projeto. PESSOA [4] mostra que erros de 5% na temperatura crítica e 10% na pressão crítica causam um erro de 25% no calor específico resultando em perdas significativas de desempenho e na análise de custos. Todavia, todo modelo necessita de hipóteses simplificadoras para seu desenvolvimento e, portanto, é preciso cautela na construção dos mesmos. Sendo assim é importante buscar a validação do modelo e de seus parâmetros para que se tenha confiança na predição. Uma forma de avaliação de modelos é embasada em conceitos estatísticos que serão apresentados no Capítulo 3.

1.3 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo analisar estatisticamente modelos termodinâmicos de energia de Gibbs em excesso para representação do EFSE. Para tanto optou-se por estudar sistemas eletrolíticas que possuem dificuldade na representação

matemática. Optou-se também por estudar modelos de energia de Gibbs em excesso visto que são adequados para descrição de sistemas eletrolíticos.

Um estudo estatístico rigoroso dos modelos e parâmetros ainda não foi encontrado na literatura da área, sendo esta uma grande contribuição do presente trabalho.

Para tanto, são apresentadas, no Capítulo 2 a teoria da termodinâmica de soluções e a sua extensão para sistemas eletrolíticos. Ao final do capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica que aborda como os parâmetros são estimados e como são verificados os desvios do modelo em relação aos dados experimentais. O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada no trabalho além da teoria estatística pelo qual as análises foram embasadas. Já o Capítulo 4 apresenta os resultados para cinco sistemas estudados, e o Capítulo 5 apresenta as considerações finais e sugestões para continuação deste trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Equilíbrio de Fases

Equilíbrio pode ser definido como uma condição estável onde não são observadas mudanças no sistema durante um determinado intervalo de tempo. Na Termodinâmica de Soluções, este conceito é aplicado às fases de uma mistura. Todo sistema fechado em um tempo infinito atinge um estado de equilíbrio. Nesta condição não são observadas mudanças nas propriedades macroscópicas do sistema. Contudo ainda existem mudanças microscópicas, tais como transferência de massa. Todavia às taxas líquidas de mudança são nulas. A condição necessária e suficiente para que um sistema esteja em seu estado de equilíbrio é que a energia de Gibbs seja mínima [5].

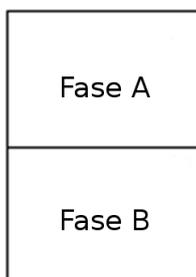


Figura 2.1: Representação de um sistema fechado

Considerando um sistema fechado com duas fases fluidas, como o representado na Figura 2.1, sabe-se da termodinâmica que a variação da energia livre de Gibbs

de cada fase é dada pela Equação 2.1:

$$d(nG)^A = (nV)^A dP - (nS)^A dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^A dn_i^A \quad (2.1)$$

$$d(nG)^B = (nV)^B dP - (nS)^B dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^B dn_i^B$$

onde n é o número de mols, S é a entropia molar, V é o volume molar e μ_i é o potencial químico do componente i , e NC é o número de componentes presentes na fase A ou B .

A variação na energia de Gibbs total do sistema é obtida pela soma das Equações 2.1, chegando-se à Equação 2.2:

$$d(nG) = (nV) dP - (nS) dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^A dn_i^A + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^B dn_i^B \quad (2.2)$$

Como o sistema é fechado, também é válida a Equação 2.3 [5]:

$$d(nG) = (nV) dP - (nS) dT \quad (2.3)$$

Assim, obtém-se a Equação 2.4:

$$\sum_{i=1}^{NC} \mu_i^A dn_i^A + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^B dn_i^B = 0 \quad (2.4)$$

Todavia as variações de dn_i^A e dn_i^B , visto que ocorre transferência de massa apenas entre estas fases, apresentam uma identidade representada pela Equação 2.5:

$$dn_i^A = -dn_i^B \quad (2.5)$$

Substituindo a Equação 2.5 na Equação 2.4, chega-se à:

$$\sum_{i=1}^{NC} (\mu_i^A - \mu_i^B) dn_i^A = 0 \quad (2.6)$$

Como $dn_i^A \neq 0$, a Equação 2.6 pode ser escrita como:

$$\mu_i^A = \mu_i^B \quad (2.7)$$

que é uma condição necessária para que o sistema esteja em equilíbrio.

Como discutido por SMITH *et al.* [5], o potencial químico μ_i fornece o critério

fundamental para o equilíbrio de fases, inclusive em sistemas onde acontecem reações químicas. Sua utilização, porém, é desencorajada visto que esta propriedade é definida em relação à energia interna e entropia, não apresentando valores absolutos conhecidos. Outra desvantagem é que quando a pressão ou a composição se aproximam de zero, o potencial químico tende a menos infinito. Devido aos fatos supracitados, o potencial químico acabou sendo representado por outra variável, mais conveniente, que é a fugacidade (f_i). Introduzida por G. N. Lewis, esta variável possui unidade de pressão e sua criação vem da expressão do potencial químico para sistemas de gases ideais [4]:

$$d\mu_i = RTd(\ln P_i) \quad (2.8)$$

onde R é a constante universal dos gases e P_i é a pressão parcial do componente i .

Introduzindo a fugacidade no lugar da pressão parcial, chega-se à Equação 2.9:

$$d\mu_i = RTd(\ln f_i) \quad (2.9)$$

Assim, dada uma composição e uma temperatura, a fugacidade que possui unidades de pressão.

Integrando a Equação 2.9 a temperatura constante, pode-se chegar à Equação 2.10:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.10)$$

onde μ_i^0 e f_i^0 são, respectivamente, o potencial químico e a fugacidade da espécie i em um estado de referência arbitrário. É importante definir, então, como serão calculadas as fugacidade real e a de referência.

Para o caso de fase gasosa, em baixas pressões, o comportamento da fase tende ao comportamento ideal (fugacidade igual à pressão parcial) e assim, a fugacidade de referência pode ser dada pela fugacidade do componente puro na pressão de 1 atm e na mesma temperatura do sistema, ou seja, $f_i^0 = 1$, e a fugacidade real do componente i será dada diretamente pela pressão parcial do componente i .

No caso de fases líquidas, pode-se escolher como modelo de idealidade desta fase, a solução ideal. Com isso a fugacidade de um componente i nesta fase será dada pela Equação 2.11

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (2.11)$$

onde γ_i e x_i são, respectivamente, coeficiente de atividade e a fração molar em fase

líquida do componente i . Substituindo 2.11 em 2.10, tem-se:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \gamma_i \quad (2.12)$$

Para o cálculo do coeficiente de atividade é preciso introduzir o conceito de propriedades em excesso, que surgem a partir da solução ideal.

2.1.1 Propriedades em Excesso

Quando se opta por representar a idealidade da fase líquida através da solução ideal, o cálculo do desvio da solução real para a ideal é dado pela propriedade em excesso, a partir da equação 2.13:

$$M^{exc} = M^{real} - M^{ideal} \quad (2.13)$$

onde M representa uma propriedade e os índices *exc*, *real* e *ideal* representam, respectivamente, propriedade em excesso, solução real e a solução ideal.

A solução ideal tem propriedades similares aos gases ideais. Vale ressaltar que o conceito de propriedades em excesso só tem significado para misturas [5].

A energia de Gibbs em excesso (G^{exc}) é de particular interesse para a termodinâmica de soluções. Com ela é possível calcular o desvio do comportamento de solução ideal (γ_i), a partir da Equação 2.14:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \left(\frac{nG^{exc}}{RT} \right)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq j} \quad (2.14)$$

Em resumo, o $\ln \gamma_i$ é a propriedade parcial da energia de Gibbs (total) em excesso adimensional. Sendo assim, ao se representar G^{exc} , pode-se calcular γ_i e obter a fugacidade e todo o comportamento do sistema de interesse.

2.2 Modelos Termodinâmicos para sistemas não-eletrolíticos

A representação da energia livre de Gibbs em excesso não é trivial. Existem vários modelos para a tentativa de representação desta grandeza, mesmo para sistemas sem a presença de eletrólitos. PRAUSNITZ *et al.* [6] elucidam que anualmente muitas equações são propostas para relacionar o coeficiente de atividade com a fração molar. Algumas são derivadas de um método geral de expansão em séries, chamado método de Wohl [6]. Contudo, Wilson, NRTL e UNIQUAC são modelos largamente utilizados que não utilizam este conceito e são discutidos a seguir.

2.2.1 O modelo de Wilson

WILSON [7], em 1964, desenvolveu um modelo onde apresentou o conceito de composição local. Ele hipotetizou que no interior de soluções líquidas existem concentrações locais que causariam a orientação não aleatória de algumas moléculas, sendo responsável pelo desvio de idealidade. Estas orientações seriam causadas por diferenças no tamanho molecular e nas energias de interação de curto alcance [5, 6]. Seu equacionamento para sistemas binários é dado pela Equação 2.15:

$$\frac{G^{exc}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \quad (2.15)$$

onde G^{exc} representa a energia de Gibbs em excesso, x_i representa a fração molar do componente i e Λ_{ij} é um parâmetro que é definido como:

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (2.16)$$

onde v_i é o volume molar líquido do componente i puro e λ_{ij} são as energias de interação entre as moléculas i e j . Estas energias não podem ser medidas ou calculadas, é preciso fazer uma inferência, a partir de dados experimentais, e assim estimar estes valores. Normalmente se estima os parâmetros Λ para este modelo, que são sempre positivos, considerando que a temperatura não implica em grandes variações no parâmetro.

Com essa representação para G^{exc} é possível calcular os coeficientes de atividades utilizando a Equação 2.14; chegando-se à:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2.17)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2.18)$$

Pode-se generalizar a equação para sistemas com NC componentes:

$$\frac{G^{exc}}{RT} = -\sum_{i=1}^{NC} x_i \ln \left(\sum_{j=1}^{NC} x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (2.19)$$

E assim, calcular o coeficiente de atividade para um componente i :

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_{j=1}^{NC} x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^{NC} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{NC} x_j \Lambda_{kj}} \quad (2.20)$$

O modelo de Wilson foi o primeiro a tratar o conceito de composição local, sendo

essa uma grande importância do modelo. Outra característica importante deste modelo é que a generalização para multicomponentes, que está apresentada nas Equações 2.19 e 2.20, é fácil e intuitiva, não necessitando de parâmetros diferentes dos necessários para sistemas binários ou hipóteses novas.

Como desvantagens do modelo de Wilson, PRAUSNITZ *et al.* [6] cita duas:

1. O modelo não é útil para sistemas onde os logaritmos dos coeficientes de atividade, plotados contra a composição, apresentam máximos ou mínimos;
2. O modelo é incapaz de prever comportamento de miscibilidade parcial. Esta desvantagem é crítica, visto que isto torna o modelo de Wilson incapaz de representar sistemas com mais de uma fase líquida.

2.2.2 O Modelo NRTL

A grande contribuição do modelo de Wilson foi introduzir o conceito de composição local, que passou a ser utilizado por outros autores na gênese de modelos. Por exemplo, RENON e PRAUSNITZ [8] construíram um modelo para representar a energia de Gibbs em excesso, utilizando este conceito. Além disso, utilizaram a teoria de dois fluidos, a qual considera que uma mistura homogênea de dois fluidos pode ser representada como um fluido puro, cujas propriedades seriam computadas por médias das propriedades das substâncias puras. Neste modelo, conhecido como NRTL (*Non-Random, Two Liquids*) a representação de G^{exc} em sistemas multicomponentes é mostrada pela equação 2.21:

$$\frac{G^{exc}}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \frac{\sum_{j=1}^{NC} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{NC} G_{ki} x_k} \quad (2.21)$$

onde $\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$ e $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$. Vale ressaltar que $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ e que g_{ij} é um parâmetro de energia a ser estimado, similar ao λ_{ij} . O parâmetro de não-aleatoriedade α_{ij} da mistura normalmente é escolhido como $\alpha_{12} = 0,3$ [6].

O coeficiente de atividade para qualquer componente i é calculado pela Equação 2.22:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{NC} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{NC} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{NC} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{NC} G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^{NC} x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^{NC} G_{kj} x_k} \right) \quad (2.22)$$

O grande ganho do modelo NRTL, em comparação ao modelo de Wilson é a

capacidade de descrever misturas de componentes parcialmente miscíveis, inclusive o equilíbrio líquido-líquido. Já para sistemas moderadamente não-ideais, o modelo não oferece vantagem em comparação com os demais.

2.2.3 O Modelo UNIQUAC

Uma análise rigorosa do desenvolvimento do modelo NRTL foi realizada por RENON e PRAUSNITZ [9] e mostrou que esta equação é mais adequada para modelar H^{exc} do que G^{exc} .

Buscando um modelo que descrevesse melhor a energia de Gibbs em excesso, ABRAMS e PRAUSNITZ [10] derivaram um modelo no qual modificaram a teoria *quasi*-química levando em consideração a composição local e as diferenças de tamanho dos componentes da mistura. Alunharam este modelo como *universal quasi-chemical theory* que é abreviado como UNIQUAC.

No modelo em questão, o cálculo da energia de Gibbs em excesso é constituído por duas contribuições, como exibido pela equação 2.23:

$$\frac{G^{exc}}{RT} = \left(\frac{G^{exc}}{RT} \right)_{comb} + \left(\frac{G^{exc}}{RT} \right)_{res} \quad (2.23)$$

A parte com o subscrito *comb*, visa descrever a contribuição predominantemente entrópica sendo chamada de combinatorial. Para seu cálculo, são necessários apenas as composições e parâmetros de área e volume das moléculas puras. Seu equacionamento é dado pela Equação 2.24:

$$\left(\frac{G^{exc}}{RT} \right)_{comb} = \sum_i^{NC} x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_i^{NC} q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (2.24)$$

onde Z é o número de coordenação, $\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{NC} r_j x_j}$ e $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^{NC} q_j x_j}$ são a fração de volume e a fração de área do componente i , respectivamente.

Os parâmetros de volume (r) e área (q) são parâmetros que normalmente não são estimados. Seus valores são obtidos por dados experimentais ou gerados por métodos de contribuição de grupos.

Já a segunda parcela da Equação 2.23, representada por *res*, refere-se à contribuição denominada de residual. Ela almeja modelar as forças intermoleculares de curto alcance, responsáveis pela entalpia de mistura. Para seu cômputo, devem ser estimados parâmetros binários de energia de interação, os quais devem ser estimados

tendo como base dados de equilíbrio [5, 6].

$$\left(\frac{G^{exc}}{RT}\right)_{res} = -\sum_{i=1}^{NC} q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^{NC} \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (2.25)$$

O parâmetro τ_{ij} é definido como:

$$\tau_{ij} = \exp \left(\frac{-a_{ij}}{RT} \right) \quad (2.26)$$

onde $a_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$ e u_{ij} é a energia de interação entre o componente i e j .

Com o modelo de G^{exc} definido é possível calcular o coeficiente de atividade, cujo logaritmo é dado, também, pela soma das contribuições combinatorial e residual.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (2.27)$$

onde

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{Z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right] \quad (2.28)$$

e

$$\ln \gamma_i^{res} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{NC} \theta_j \tau_{ij} \right) - \sum_{k=1}^{NC} \frac{\theta_i \tau_{ik}}{\sum_{l=1}^{NC} \theta_k \tau_{lk}} \right] \quad (2.29)$$

O modelo é largamente utilizado e também foi estendido para prever o equilíbrio utilizando a ideia de contribuição de grupos, gerando-se o modelo UNIFAC.

Segundo PRAUSNITZ *et al.* [6], a equação UNIQUAC é aplicável a uma larga variedade de mistura não-eletrolíticas, contendo fluidos polares e apolares como hidrocarbonetos, alcoóis, nitrilas, cetonas, aldeídos, ácidos orgânicos, água, entre muitos outros. Nem sempre é possível reproduzir os dados com alta acurácia, todavia, para muitas misturas típicas a equação provê, satisfatoriamente, o comportamento.

2.3 Termodinâmica de Eletrólitos

Os modelos previamente apresentados são utilizados para descrever sistemas que são comumente utilizados na engenharia química. Todavia, sais, ácidos e bases inorgânicas, quando dissolvidos em sistemas adequados, apresentam comportamento completamente diferente das soluções supracitadas como bem discutido por PILLA [11]:

1. Esta soluções conduzem corrente elétrica, em maior ou menor grau. Por este

motivo, estas substâncias receberam o nome de eletrólitos (eletro + gr. *lytos*, solto);

2. Soluções eletrolíticas apresentam propriedade osmótica com valor muito mais acentuados do que sistemas não-eletrolíticos para uma mesma concentração de solução. Isto é um indício de uma dissociação dessas espécies químicas.

Por apresentarem comportamento distinto das soluções tradicionais tais sistemas não podem ser explicados pelas teorias já apresentadas, sendo necessário uma extensão da teoria de termodinâmica de soluções para representação apropriada deste comportamento. Como destacado por PRAUSNITZ *et al.* [6] é um equívoco comum acreditar que esta extensão é apenas detalhe, que é muito simples de ser realizada. Na realidade, para ser realizada, faz-se necessário incluir conceitos e restrições que não estão presentes em sistemas não eletrolíticos, como por exemplo, a eletroneutralidade [4, 6].

Com uma breve pesquisa bibliográfica é possível notar que a literatura é rica em estudos teóricos e experimentais de soluções com eletrólitos. Infelizmente é difícil compreendê-los, visto que os autores não são tão claros em suas definições ou por não existir uma notação padrão para estes sistemas [4, 6]. As confusões são geradas pela falta de clareza nas definições do estado padrão, ou ainda, quais as variáveis são utilizadas na representação do equilíbrio.

Outra dificuldade destes sistemas é a medida da concentração, sendo possível encontrar trabalhos que utilizam a fração molar, a concentração molar ou a molalidade. Já que grandezas como a atividade e o coeficiente de atividade são dependentes da escala de concentração utilizada, é necessário verificar a escala utilizada em cada trabalho. O problema é estendido aos modelos, que também podem ser gerados em diferentes escalas de concentração. Ressalta-se que o potencial químico e a energia de gibbs em excesso são independentes da escala de concentração. De uma maneira geral, a Equação 2.12 pode ser reescrita para admitir outras escalas de concentração:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln (\gamma_i \xi_i) \quad (2.30)$$

onde μ_i^0 é o potencial químico de referência definido convenientemente, a_i é a atividade e ξ é a composição em uma medida de concentração conveniente. Cabe ressaltar que o potencial químico de referência é independente da composição, mas é dependente da temperatura, pressão e natureza dos solutos e solventes. Uma escolha adequada para o estado de referência é a solução hipotética ideal de i com concentração igual a uma unidade ($\xi = 1$). Nesta solução, $\gamma_i = 1$.

Uma escala de concentração muito utilizada para sistemas eletrolíticos é a molalidade. O cálculo do potencial químico a partir do coeficiente de atividade molal

é representado pela Equação 2.31:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i^m m_i) \quad (2.31)$$

Já para o cálculo do potencial químico a partir do coeficiente de atividade calculado com base em fração molar, tem-se:

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln(\gamma_i^x x_i) \quad (2.32)$$

E para o caso do potencial químico a partir do coeficiente de atividade calculado com base em concentração molar:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(\gamma_i^c c_i) \quad (2.33)$$

É possível também converter o coeficiente de atividade de uma escala para outra. Para uma mistura binária de solutos não dissociáveis [4]:

$$\gamma_2^x = \gamma_2^m (1 + 0,001 M_s m_2) \quad (2.34)$$

$$\gamma_2^m = \gamma_2^c c_2 / (m_2 d_s) \quad (2.35)$$

$$\gamma_2^x = \gamma_2^c [d - 0,001 c_2 (M_2 - M_s)] / d_s \quad (2.36)$$

onde d é a massa específica (em g cm^{-3}) da solução; d_s a massa específica (em g cm^{-3}) do solvente puro; M_2 é a massa molar do soluto e M_s é a massa molar do solvente.

Outro fator que precisa ser levado em conta em sistemas eletrolíticos é o princípio da eletroneutralidade, que diz que o somatório de cargas de uma fase tem que ser nulo. A primeira vista, este princípio é simples, entretanto uma análise mais criteriosa mostra a dificuldade de contabilizá-lo. Por exemplo, dada uma solução com um sal inorgânico e água, o coeficiente de atividade de um cátion em solução, é dado por:

$$\ln \gamma_+ = \left(\frac{\partial \left(\frac{n G^{exc}}{RT} \right)}{\partial n_+} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.37)$$

Ao se variar n_+ mantendo todos os outros $n_{j \neq i}$ constantes, a solução adquiriria carga positiva e não se respeitaria a eletroneutralidade. Assim, esta propriedade não possui sentido físico.

Cabe aqui ressaltar que existe, na literatura propostas recentes para medir experimentalmente esta grandeza. Trabalhos como, por exemplo, KHOSHBARCHI e VERA [12] reportam maneiras de mensurar o coeficiente de atividade de espécies iônicas. Existem também trabalhos onde são questionados os limites de validade da neutralidade elétrica, como por exemplo o trabalho de FELDBERG [13]. Não serão discutidas aqui estas abordagens.

Para contornar o uso do potencial químico de íons parte-se da equação da dissociação do eletrólito, representada pela Equação 2.38:



onde ν é o coeficiente estequiométrico, z_+ é a carga do cátion e z_- é a carga do ânion.

O potencial químico de equilíbrio é dado por:

$$\mu_{M_{\nu_+} X_{\nu_-}} = \nu_+ \mu_{M^{z_+}} + \nu_- \mu_{X^{z_-}} \quad (2.39)$$

Substituindo a Equação 2.31 na Equação 2.39, chega-se a:

$$\mu_{M_{\nu_+} X_{\nu_-}} = \mu_{M_{\nu_+} X_{\nu_-}}^* + \nu_+ RT \ln(m_+ \gamma_+) + \nu_- RT \ln(m_- \gamma_-) \quad (2.40)$$

onde $\mu_{M_{\nu_+} X_{\nu_-}}^* = \nu_+ \mu_{M_{\nu_+}}^* + \nu_- \mu_{X_{\nu_-}}^*$, $\mu_{M_{\nu_+}}^*$ é o potenciais químicos do íon M^{z_+} em uma solução ideal hipotética com molalidade de M igual a unidade. A definição é similar para $\mu_{X_{\nu_-}}^*$.

Assim, o potencial químico do eletrólito pode ser expresso por:

$$\begin{aligned} \mu_{MX} &= \mu_{MX}^* + RT \ln(m_+^{\nu_+} \gamma_+^{\nu_+}) + RT \ln(m_-^{\nu_-} \gamma_-^{\nu_-}) \\ &= \mu_{MX}^* + RT \ln[(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}) (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})] \\ &= \mu_{MX}^* + \nu RT \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}) \end{aligned} \quad (2.41)$$

onde γ_{\pm} e m_{\pm} são, respectivamente, o coeficiente de atividade médio iônico molal e a molalidade média iônica, calculado por:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (2.42)$$

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (2.43)$$

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

Uma outra questão que é passível de dúvidas diz respeito a normalização do coeficiente de atividade médio molal. Existem duas abordagens na literatura que são bastante utilizadas. A primeira é a abordagem simétrica, que pode ser escrita

como:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ quando } x_i \rightarrow 1$$

Esta normalização é definida da lei de Lewis-Randall, sendo largamente utilizada em sistemas não-eletrolíticos.

Outra abordagem utilizada é chamada de assimétrica, que surge através da lei de Henry:

$$\gamma_1 \rightarrow 1 \text{ quando } x_1 \rightarrow 1 \quad (\text{solvente})$$

$$\gamma_2^* \rightarrow 1 \text{ quando } x_2 \rightarrow 0 \quad (\text{soluto})$$

O asterisco é inserido apenas para distinguir as duas abordagens. Para que os modelos representem este comportamento é necessário, para o cálculo do γ_2^* , dividir o coeficiente de atividade do modelo pelo coeficiente à diluição infinita [6]:

$$\gamma_2^* = \frac{\gamma_2^{calc}}{\gamma_2^\infty} \quad (2.44)$$

A presença de espécies eletricamente carregadas em solução implica no surgimento de diferentes forças de interação intermoleculares. Tais forças não podem ser representadas com os modelos alcunhados de curto alcance que foram apresentadas anteriormente. Os íons interagem com um potencial de maior alcance, necessitando de outras hipóteses para seu tratamento. A seguir serão apresentadas teorias para o cálculo da contribuição de longo alcance no coeficiente de atividade.

2.4 Modelos Termodinâmicos de Longo Alcance

O primeiro modelo para explicar o comportamento de tais sistemas surgiu em 1887, quando Svante Arrhenius publicou, no primeiro volume do periódico *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, um artigo onde relatava que certos solutos se dissociam em espécies eletricamente carregadas. Assim teve início o estudo das soluções eletrolíticas [14].

Em sua teoria, Arrhenius propôs os seguintes postulados [11]:

1. Quando dissolvidas em água ou em outro solvente adequado, as moléculas dos eletrólitos se dissociam em átomos ou grupos atômicos portadores de uma ou mais cargas elétricas elementares, que foram chamados de íons. Tal dissociação não é provocada por campos elétricos e sim pela dissolução no meio líquido. Ele postulou, ainda, que o balanço de cargas deveria ser nulo (princípio da eletroneutralidade) e que as propriedades de um íon são distintas das

propriedades do seu átomo correspondente. Fora também hipotetizado que os íons distribuem-se de tal forma que existe um efeito de blindagem o qual evita que a solução seja instável. Ou seja, na teoria de Arrhenius os íons em solução *comportam-se cinética e termodinamicamente como partículas neutras e eletricamente independentes uma das outras*;

2. A dissociação das moléculas do eletrólito em íons não é, necessariamente, completa. É possível que exista um equilíbrio entre as moléculas e seus íons.

A segunda hipótese leva a uma classificação óbvia quando à dissociação dos eletrólitos. São chamados de forte, aqueles que dissociam totalmente em meio aquoso. Aqueles que sofrem dissociação parcial são chamados de fracos.

Embora a teoria de Arrhenius tenha sido um grande marco para o estudo de sistemas eletrolíticos, ela possui duas inconsistências [11]. A primeira está relacionada a hipótese de se admitir um equilíbrio de dissociação na solução entre moléculas e íons além de considerar que a variação da condutância ocorre, exclusivamente, quando se altera o número de íons, e assim, ignora qualquer interação eletrostática e trata o íon como uma espécie eletricamente neutra. O segundo equívoco da teoria é tratar o solvente como um meio inerte, que não influencia o processo de dissociação. Com isso, a teoria só representa satisfatoriamente o comportamento dos eletrólitos fracos, já que a concentração iônica destas soluções é pequena e por conseguinte os efeitos eletrolíticos são pouco significantes.

Posteriormente, em 1912, S. R. Milner desenvolveu uma teoria onde abordava, quantitativamente, as forças interiônicas e conseqüentemente o comportamento dos eletrólitos fortes [11].

Para representar as diferenças nas valências para eletrólitos de mesma concentração foi introduzida a grandeza chamada força iônica, tendo sido proposta em 1921 por Lewis e Randall, de maneira empírica, dado pela Equação 2.45:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (2.45)$$

A grandeza I foi alcunhada de força iônica e expressa a intensidade do campo elétrico devido à presença de espécies eletricamente carregadas em solução. Cabe ressaltar que a molalidade m_i é a molalidade real da espécie i . Essa grandeza foi largamente utilizada para o desenvolvimento de modelos de G^{exc} para explicar o comportamento dos sistemas eletrolíticos.

Somente em 1923 é que um tratamento acessível a teoria de atração entre íons passou a ser a base das teorias seguintes [11], dando origem ao modelo de Debye-Hückel.

2.4.1 O Modelo de Debye-Hückel

Em 1923, Peter Debye e Erich Hückel apresentaram uma teoria na qual admitiram que, devido às interações eletrostáticas, cada íon na solução ocupa o centro de uma atmosfera iônica cuja carga líquida é igual e oposta à do íon central. Isto realmente é observado, visto que íons de carga oposta são atraídos e os de mesma carga, repelidos, gerando um aprisionamento do íon central numa atmosfera de carga oposta, cuja densidade elétrica diminui do centro para a periferia como destaca PESSOA [4] e PILLA [11].

Sendo assim, a distribuição do íons em solução não é caótica, como havia postulado Arrhenius. Na realidade é possível demonstrar, através da termodinâmica estatística, que a “estrutura” é necessária para estabilidade da solução.

Debye e Hückel demonstraram que as interações do íon central com sua nuvem determinam as suas propriedades. Entretanto, a nuvem iônica é caracterizada pelas valências dos íons em solução, a concentração do íons, a temperatura e a constante dielétrica do meio ao menos quando a solução é diluída. Em soluções mais concentradas, surgem outros efeitos afetando tanto a nuvem quanto a interação interiônica.

A partir da Lei de *Poisson* (da Eletrostática), Debye e Hückel desenvolveram uma teoria onde trataram os íons como cargas pontuais em solução. Postularam, também, que a distribuição de íons ao redor de um íon central seria dada pela equação de Boltzmann. A teoria está deduzida no Apêndice A.

O modelo de Debye-Hückel pode ser escrito como:

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (2.46)$$

onde o parâmetro A agrupa constantes universais e as propriedades do solvente e pode ser calculado por:

$$A = \frac{1,327757 \times 10^5 d_s^{1/2}}{(\varepsilon_r T)^{3/2}} \quad (2.47)$$

onde ε_r é a constante dielétrica do meio, T é a temperatura, e d_s é a massa específica da solução. A Equação 2.46 é chamada de lei limite de Debye, pois reproduz o comportamento do coeficiente de atividade de eletrólitos a baixas concentrações e recebe este nome pois retrata o comportamento dos eletrólitos em soluções diluídas.

A lei de Debye, posteriormente, foi modificada para tratar soluções de maior concentração. Para isso, foi levado em conta o efeito do centro rígido do eletrólito, introduzido uma nova constante B , que é dependente da temperatura e da constante dielétrica do solvente [4, 11]

O modelo de Debye-Hückel para soluções concentradas (MDH) pode ser escrito

como:

$$\ln \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \quad (2.48)$$

onde

$$B = \frac{6,359696 d_s^{1/2}}{(\varepsilon_r T)^{1/2}}$$

A lei de Debye é uma importante teoria de sistemas com eletrólitos, sendo a base para os principais modelos de longo alcance.

Existem também na literatura outras formas para o tratamento de sistemas eletrolíticos. Destacam-se a utilização de equações de estado tipo *CPA* (*Cubic Plus Association*) que associa a equação de estado SRK à um termo associativo tipo SAFT podendo, ainda, ter mais contribuições adicionadas, além do modelo *Mean Spherical Approximation* (MSA) desenvolvido a partir da Mecânica Estatística para descrever interações entre espécies carregadas em solução [15]. Tais equações não foram alvos de estudo neste trabalho.

2.5 Equilíbrio de Fases em Sistemas Eletrolíticos

Os atuais modelos de energia de Gibbs em excesso para representação do EFSE são constituídos por um somatório de contribuições. Normalmente os modelos são representados como a soma de duas contribuições, uma de curto alcance e outra de longo alcance. Existem trabalhos também onde incluem-se modelos de médio alcance.

Para o tratamento de eletrólitos complexos, que podem associar com um ou mais componentes da fase líquida formando novas espécies, são necessários, além dos modelos, de hipóteses para descrever o equilíbrio químico de formação.

A presente seção apresenta uma revisão da literatura recente para EFSE. São apresentados os modelos utilizados, bem como as estimações de parâmetros envolvidas. Pretende-se, com este enfoque, elucidar como a literatura da área trata da estimativa de parâmetros dos modelos de G^{exc} .

CRUZ e RENON [16], 1978, deduziram um conjunto de equações para representar o equilíbrio líquido-vapor em soluções eletrolíticas binárias, contendo dois termos, um de longo e outro de curto alcance. Para representação das interações eletrostáticas, foi utilizado o MDH, além da expressão de Born, que contabiliza a redução da constante dielétrica pela solvatação. Para representação de curto alcance, os autores utilizaram o modelo NRTL [8] justificando a utilização por 3 razões:

1. Representa bem as propriedades de equilíbrio de sistemas não eletrolíticos

mesmo com alto desvio de idealidade;

2. O conceito de composição local permite a redução do número de parâmetros ajustáveis;
3. A generalização das equações deste modelo para sistemas multicomponentes só exige parâmetros binários.

Foi considerado também que íons livres estão rodeados apenas por moléculas sem carga (solvente ou eletrólitos não dissociados), o que pode tornar o modelo irrealista em altas concentrações de eletrólitos pois o número de moléculas de solvente pode não ser suficiente para rodear os íons, como ressaltado pelos autores. Para um sistema binário são necessários, inicialmente, quatro parâmetros. Caso seja considerada a dissociação parcial, mais dois parâmetros são necessários. A função objetivo utilizada foi:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{nexp} (\ln \gamma_{\pm,i}^{cal,*} - \ln \gamma_{\pm,i}^{exp,*})^2 + \sum_{i=1}^{nexp} (\phi_{AB,i}^{cal,*} - \phi_{AB,i}^{exp,*})^2 \quad (2.49)$$

onde ϕ_{AB} é o coeficiente osmótico da solução.

Os desvios relativos ficaram na ordem de 0,05 para o coeficiente de atividade; 0,03 o coeficiente osmótico e 1,1 para pressão.

CHEN *et al.* [17], 1982, criaram um novo modelo que pode ser aplicado a sistemas com eletrólitos.

Para contabilizar as interações de longo alcance, os autores utilizaram um modelo tipo Debye-Hückel, baseada no trabalho de PITZER [18]. Tal modelo é alcunhado como modelo de Pitzer-Debye-Hückel (PDH). O seu equacionamento é representado pela Equação 2.50:

$$\ln \gamma_i^{pdh,*} = - \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} A_\phi \left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln \left(1 + \rho I_x^{1/2} \right) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right] \quad (2.50)$$

onde $A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_{av} d_s}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT} \right)^{3/2}$, ε_0 é permissividade no vácuo e ε_r é a constante dielétrica que é considerado como um contínuo, k é a constante de Boltzmann, N_{av} é o número de Avogadro, ρ é um parâmetro fixado em 14,9, e é a carga do elétron e d_s é massa específica do solvente em mol/L.

Os autores justificaram a escolha pois este modelo utiliza a composição verdadeira de todas as espécies, inclusive as iônicas e também porque a equação de PDH computa bem as forças de repulsão dos íons [18].

Para o cômputo das interações de curto alcance, o modelo escolhido foi o NRTL pois o mesmo não necessita de parâmetros de volume e área específicos e também por ser algebricamente simples e por ser aplicável a misturas líquido-líquido. Contudo a

equação foi modificada utilizando-se duas hipóteses:

1. A composição local dos cátions em torno dos cátions é zero, e o mesmo para ânions. Ou seja, as forças repulsivas são mais predominantes;
2. A distribuição de cátions e ânions em torno de uma molécula central de solvente é tal de forma que se preserve a eletroneutralidade.

Assim, a contribuição de curto alcance para sistemas com um eletrólito e um solvente resulta em:

$$\ln \gamma_c^{c.a.} = \frac{x_s^2 \tau_{c,s} G_{c,s}}{(x_c G_{c,s} + x_a G_{a,s} + x_s)^2} - \frac{z_a x_a \tau_{s,a} G_{s,a}}{(x_c + x_s G_{s,a})^2} + \frac{z_c x_s \tau_{s,c} G_{s,c}}{x_a + x_s G_{s,c}} \quad (2.51)$$

$$\ln \gamma_a^{c.a.} = \frac{x_s^2 \tau_{a,s} G_{a,s}}{(x_c G_{c,s} + x_a G_{a,s} + x_s)^2} - \frac{z_c x_c \tau_{s,c} G_{s,c}}{(x_a + x_s G_{s,c})^2} + \frac{z_a x_s \tau_{s,a} G_{s,a}}{x_c + x_s G_{s,a}} \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_s^{c.a.} = & x_{c,s} \tau_{a,s} + x_{a,s} \tau_{a,s} + \frac{z_c x_c G_{s,c} \tau_{s,c} x_a}{(x_a + G_{s,c} x_s)^2} + \frac{z_a x_a G_{s,a} \tau_{s,a} x_c}{(x_a + G_{s,a} x_s)^2} - \\ & - \frac{x_c x_s G_{c,s} \tau_{c,s}}{(x_c G_{c,s} + x_a G_{a,s} + x_s)^2} - \frac{x_a x_s G_{a,s} \tau_{a,s}}{(x_c G_{c,s} + x_a G_{a,s} + x_s)^2} \end{aligned} \quad (2.53)$$

onde *c.a.* indica curto alcance e $x_{i,s} = \frac{x_i G_{i,s}}{x_a G_{a,s} + x_c G_{c,s} + x_m G_{s,s}}$.

O coeficiente de atividade à diluição infinita de uma espécie iônica *i* qualquer é dado por:

$$\ln \gamma_i^{c.a.,*} = -z_i \tau_i + G_{j,s} \tau_{j,s} \quad (2.54)$$

onde *j* é a outra espécie iônica. Os autores utilizaram como valor de $\alpha = 0, 2$ e também consideraram que $\tau_{c,s} = \tau_{a,s}$ e $\tau_{s,c} = \tau_{s,a}$.

Os autores realizaram a dedução das equações do novo modelo escolhendo como estado de referência o solvente puro e líquido puro com os sais completamente dissociados (para os eletrólitos).

O modelo foi testado estimando-se parâmetros para diversos sistemas através de uma base de dados que relacionava a pressão e o coeficiente de atividade médio iônico molal. Cabe ressaltar que trataram-se de sistemas em equilíbrio líquido-vapor contendo água e um sal inorgânico. A função objetivo utilizada para a estimação de parâmetros foi:

$$F_{obj} = \sum_i \left(\ln \gamma_{\pm,i}^{*,cal} - \ln \gamma_{\pm,i}^{*,exp} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{P_j^{cal} - P_j^{exp}}{P_j^{exp}} \right)^2 \quad (2.55)$$

Cabe destacar que para obter os coeficiente de atividade molal, os autores utilizaram a conversão representada pela equação 2.34 considerando a dissociação dos íons para

o cômputo da molalidade.

Os desvios relativos apresentados foram, em sua maioria, menores que 10%. Os maiores erros encontrados foram para sais não univalentes, alguns para íons que são de difícil tratamento, como o Bário.

SANDER *et al.* [3], 1986, desenvolveram um modelo cuja contribuição de curto alcance era dada pelo modelo UNIQUAC. Para representação das interações eletrostáticas foi utilizado o MDH, descrito na Equação 2.48. Os autores também modificaram os parâmetros de interação a do modelo UNIQUAC para representar a dependência de concentração, o que elevou, o número de parâmetros. A nova expressão para o parâmetro é:

$$a_{is} = a_{is}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (2.56)$$

$$a_{si} = a_{si}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j$$

Assim, a fórmula para o cálculo do número de parâmetros a serem estimados é dada por:

$$(N_{ion} + N_{sol})(N_{ion} + N_{sol} - 1) + N_{sol}N_{sal} \quad (2.57)$$

Para um sistema contendo um solvente e um sal, o número de parâmetros estimados será igual a sete. Apresentam, também, uma Tabela com valores de r e q para os íons.

O procedimento de estimação de parâmetros utilizou como função objetivo a seguinte função:

$$F_{obj} = \sum_i^{nter} \left[\left(\ln \gamma_{s1,i}^{cal} - \ln \gamma_{s1,i}^{exp} \right)^2 + \left(\ln \gamma_{s2,i}^{cal} - \ln \gamma_{s2,i}^{exp} \right)^2 \right] + \sum_i^{nbin} \left[W_{bin} \left(\ln \gamma_{s,i}^{cal} - \ln \gamma_{s,i}^{exp} \right)^2 \right] \quad (2.58)$$

onde $W_{bin} = 1, 5$, $nbin$ e $nter$ são os números de dados binários e ternários.

Após uma avaliação inicial, alguns parâmetros foram fixados em zero, a fim de reduzir o número de parâmetros a serem estimados. Os parâmetros escolhidos foram os que relacionavam íons de mesma carga. Os autores recomendam que isto seja feito para sistemas com mais de um solvente ou eletrólito. Os autores relatam que a raiz do desvio quadrático médio para sistemas binários foi de 3% e para ternários, 10%.

A capacidade preditiva do método também foi testada, com desvios relativos máximos de 0,03 para fração da fase vapor e 1°C para temperatura. Apenas em um

sistema, contendo etanol e CaCl_2 , apresentou desvios significativos na fase vapor. Isto foi justificado pelos autores devido ao forte desvio positivo de idealidade do sistema e pela carência de um maior número de dados. Ao final do estudo, os autores destacam como contribuição a introdução da dependência de concentração nos parâmetros do modelo, contudo alertam que isto pode reduzir o poder preditivo do modelo.

MACEDO *et al.* [2], 1990, utilizou o modelo proposto no trabalho de SANDER *et al.* [3] com a correção da inconsistência para sistemas com múltiplos solventes, que fora publicada no trabalho de CARDOSO e O'CONNELL [19]. Assim, reestimaram os parâmetros para o sistema consistente, acrescentando ainda dados para outros solventes e sais. Para a estimação, utilizou como função objetivo:

$$\sum_{npe} \sum_{ntd} (D^{exp} - D^{calc})^2 W_D \quad (2.59)$$

onde D pode representar pressão, coeficiente osmótico, composição ou coeficiente de atividade médio molal, npe representa o número de pontos experimentais, e ntd é o número de tipos de dados experimentais. O peso W_D é função da propriedade D , mas seus valores não foram informados no trabalho. Cabe ressaltar que os autores seguiram a recomendação de fixar os parâmetros de íons de mesma cargas como zero. Os desvios ficaram na mesma ordem de grandeza do trabalho de SANDER *et al.* [3]. É destacado, ao final do trabalho que este modelo possui um *melhor embasamento teórico* em comparação com o modelo de SANDER *et al.* [3].

KIKIC *et al.* [20], 1991, modificaram o modelo de MACEDO *et al.* [2] substituindo a contribuição de curto alcance pelo modelo preditivo UNIFAC. Utilizaram como função objetivo a mesma utilizada por MACEDO *et al.* [2], representada pela Equação 2.59. Os resultados encontrados pelos autores foram piores que os do modelo utilizado por MACEDO *et al.* [2]. Entretanto, destaca-se que ao optar-se por utilizar o modelo de contribuição de grupos, perde-se em precisão e ganha-se em aplicabilidade, o que é importante para construção de simuladores de processo, por exemplo.

ZERRES e PRAUSNITZ [21], 1994, desenvolveram um modelo semi-empírico para representar o equilíbrio em sistemas com eletrólitos, incluindo os sistemas onde há mistura de solventes. As interações de curto alcance entre íons e os solventes foram descritas através de um modelo que contabiliza o equilíbrio químico de solvatação. As interações entre os solventes foi representada pelo modelo de van Laar estendido. O modelo de longo alcance utilizado foi o MDH, descrito por CARDOSO e O'CONNELL [19]. O modelo utilizou as mesmas hipóteses do trabalho de CHEN *et al.* [17]. O trabalho critica o uso do modelo de Born, pois considera que o modelo apresenta grandes desvios para concentrações mais altas.

Para sistemas binários, são necessários dois parâmetros. Para sistemas com dois solventes e um sal, são necessários sete parâmetros, sendo quatro entre solvente e sal, e três solvente-solvente. Entretanto um parâmetro solvente-solvente normalmente é fixado em zero.

A função objetivo utilizada para regressão de dados de equilíbrio líquido-vapor foi:

$$F_{obj} = \sum_i^{N_{exp}} (Q_i^{exp} - Q_i^{cal})^2 \quad (2.60)$$

onde Q pode ser pressão de vapor, a composição do vapor ou o coeficiente de atividade médio iônico. Para o equilíbrio líquido-líquido, a função objetivo utilizada foi:

$$F_{obj} = \sum_l^{N_{exp}} \sum_r^{N_{comp}} (z'_{l,r}{}^{exp} - z'_{l,r}{}^{cal})^2 + (z''_{l,r}{}^{exp} - z''_{l,r}{}^{cal})^2 \quad (2.61)$$

onde z é a fração molar dos constituintes do sistema nas fases. Os autores relatam a dificuldade na convergência e no tempo computacional para minimizar a Equação 2.61.

Destaca-se que este modelo conseguiu descrever o equilíbrio para altas concentrações (até 20 molal). Os modelos anteriores previam o equilíbrio até uma concentração de 6 molal. Os resultados apresentaram, normalmente, desvios relativos percentuais menores do que 3% para pressão e 2,2% para composição. Entretanto, alguns sistemas apresentaram desvios elevados.

ILIUTA *et al.* [22], 2000, utilizaram o modelo de MACEDO *et al.* [2] para tratar do equilíbrio em sistemas eletrolíticos com múltiplos solventes (metanol e água). Cabe ressaltar que o parâmetro estimado do modelo UNIQUAC foi o parâmetro u_{ij} ao invés do a_{ij} como fora realizado por MACEDO *et al.* [2]. Foi incluída a dependência com a temperatura de maneira que:

$$u_{i,j} = u_{ij}^0 + u_{ij}^1(T - 298,15) \quad (2.62)$$

A função objetivo utilizada foi:

$$\begin{aligned}
F_{obj} = & \sum_i \left[\frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{0,05 (P_i^{exp} + 0,01)} \right]^2 \\
& + \sum_i \left[\frac{H_i^{exc,calc} - H_i^{exc,exp}}{12Rx} \right]^2 \\
& + \sum_i \left[\frac{g_{i,sal}^{calc} - g_{i,sal}^{exp}}{g_{mist}} 100 \right]^2 \\
& + \sum_i \left[\max \left(\frac{\Delta G^0 + RT \sum v_j \ln a_j}{0,25RT}, 0 \right) \right]^2 \tag{2.63}
\end{aligned}$$

Onde g_{sal} é a massa de sal, g_{mist} é a massa da mistura, x é a composição da fase líquida, R é a constante universal dos gases, H^{exc} é a entalpia em excesso, a_i é a atividade. O desvio relativo médio apresentado foi de 0,014 para a composição e 0,043 para a pressão. Os autores concluem dizendo que o modelo mostrou-se acurado para descrever o comportamento de sistemas estudados

THOMSEN *et al.* [23], 2004, estenderam o trabalho de ILIUTA *et al.* [22] para sistemas com outros alcoóis. A função objetivo utilizada foi:

$$\begin{aligned}
F_{obj} = & \sum_i \left[\frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{0,05 (P_i^{exp} + 0,01)} \right]^2 \\
& + \sum_i \left[\frac{w_i^{calc} - w_i^{exp}}{w_i^{exp}} \right]^2 \\
& + \sum_i \sum_j \left[(w_j^{calc} - w_j^{exp})_I^2 + (w_j^{calc} - w_j^{exp})_{II}^2 \right] \\
& + \sum_i \left[\frac{H_i^{exc,calc} - H_i^{exc,exp}}{16R} \right]^2 \tag{2.64}
\end{aligned}$$

onde w é o percentual mássico. Os desvios percentuais mássicos médios reportados pelos autores foram de 1,01% para o equilíbrio sólido-líquido, e 1,71% para equilíbrio líquido-líquido. Para o equilíbrio líquido-vapor, os desvios médios absolutos foram de 0,021 para composição e 1690Pa para a pressão.

ANDERKO *et al.* [24], 2002, revisaram as principais técnicas para modelagem de soluções eletrolíticas. Destacaram que os modelos de eletrólitos poderiam ser classificado em três tipos:

1. Modelos que tratam os eletrólitos como espécies indissociáveis;
2. Modelos que assumem a completa dissociação;
3. Modelos que tratam o equilíbrio químico dos eletrólitos em conjunto com a equilíbrio de fases.

E destaca que a última classe de modelos, embora computacionalmente mais exigente, pode ser importante quando se faz necessário o conhecimento de propriedades como pH.

O trabalho também mostra a estrutura geral de modelos de G^{exc} para sistemas eletrolíticos:

1. Contribuição de longo alcance, geralmente representada pela equação de Debye-Hückel ou pelas teorias de *Mean Spherical Approximation*;
2. Uma contribuição de curto alcance, onde se utiliza os modelos NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, entre outros;
3. O modelo de Born, que representa a contribuição eletrostática para a solvatação do íon.

Os autores desenvolveram um modelo no qual consideraram que a energia livre de Gibbs seria dada por três contribuições, de longo, curto e médio alcance. Também foi considerado a dissociação parcial e a possível associação dos compostos em fase líquida. Para o termo de longo alcance, foi utilizado o MDH, para curto alcance, UNIQUAC, com dependência paramétrica com a temperatura. O termo de médio alcance utilizado é expresso por:

$$\frac{G_{m.a.}^{exc}}{RT} = - \left(\sum_i n_i \right) \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (2.65)$$

onde:

$$B_{ij}(I_x, T) = b_{i,j}^0 + (b_{i,j}^{(1)} + b_{i,j}^{(2)}T) \exp \left(-\sqrt{I_x + a_1} \right) + b_{i,j}^{(3)}T$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2$$

O parâmetro a_1 é fixado em 0,01. Os outros parâmetros são ajustáveis. Cabe ressaltar que foi utilizada a escala simétrica para normalização do coeficiente de atividade. Foi incluído, também, um tratamento matemático para a especiação da solução, acrescentando-se mais parâmetros ajustáveis.

Os autores concluem o estudo dizendo que modelos de coeficiente de atividades eficientes são obtidos somando-se as contribuições de curto e longo alcance. E destacam que é preciso um número maior de termos para representação de outras interações iônicas, como o termo de médio alcance que fora utilizado no modelo.

WANG *et al.* [25], 2002, modificaram o modelo proposto por ANDERKO *et al.* [24], substituindo a contribuição de longo alcance, que era dada pela equação MDH, pelo o modelo PDH. Para validação do modelo, os autores utilizaram um grande

conjunto de dados experimentais e propriedades de diversos tipos, incluindo até capacidades caloríficas e calores de mistura e diluição. Os autores não explicitam a função objetivo utilizada, mas comentam que para encontrar o valor dos parâmetros é preciso minimizar as diferenças entre todas as propriedades calculadas e os valores experimentais.

Os parâmetros de área e volume de espécies iônicas, necessários para o modelo UNIQUAC, foram fixados em 1. Para espécies inorgânicas os valores dos parâmetros foram considerados iguais aos da água. Foi incluído no parâmetro a_{ij} do modelo UNIQUAC uma dependência quadrática com a temperatura:

$$a_{ij} = a_{ij}^{(0)} + a_{ij}^{(1)}T + a_{ij}^{(2)}T^2 \quad (2.66)$$

Os autores destacam que na maioria dos casos este ajuste foi satisfatório. Já os parâmetros B_{ij} do termo de médio alcance foi escrito da seguinte forma:

$$B_{ij}(I_x) = b_{ij} + (c_{ij} + d_{ij}T) \exp\left(-\sqrt{I_x + a_i}\right) + e_{ij}T + f_{ij}T^2 \quad (2.67)$$

Para a representação das densidades através do modelo de G^{exc} , foram incluídos mais parâmetros para incluir a dependência com a pressão:

$$a_{ij} = (a_{ij}^{(3)} + a_{ij}^{(4)}T + a_{ij}^{(5)}T^2)P \quad (2.68)$$

Cabe ressaltar que modelos de energia livre de Gibbs em excesso não computam a variação com a pressão. A derivada do parâmetro B_{ij} com a pressão, importante para cálculo da massa específica, também é apresentada para estes sistemas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_{ij}}{\partial P} &= b'_{ij} + (c'_{ij} + d'_{ij}T) \exp\left(-\sqrt{I_x + a_i}\right) + \\ &+ \left[e'_{ij} + (f'_{ij} + g'_{ij}T) \exp\left(-\sqrt{I_x + a_1}\right) \right] P + h'_{ij}P^2 \end{aligned} \quad (2.69)$$

onde b'_{ij} até h'_{ij} são parâmetros ajustáveis.

WANG *et al.* [26], 2004, deram continuidade ao trabalho apresentado por WANG *et al.* [25]. Neste novo trabalho, o parâmetro B_{ij} que era calculado pela Equação 2.67, foi modificado chegando-se à:

$$B_{ij} = b_{ij} + c_{ij} \exp\left(-\sqrt{I_x a_1}\right) \quad (2.70)$$

Os parâmetros b_{ij} e c_{ij} são calculados da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} b_{ij} &= b_{0,ij} + b_{1,ij}T + \frac{b_{2,ij}}{T} \\ c_{ij} &= c_{0,ij} + c_{1,ij}T + \frac{c_{2,ij}}{T} \end{aligned}$$

Segundo os autores, esta modificação é mais efetiva do que a apresentada no trabalho de WANG *et al.* [25]. O modelo foi testado para um grande conjunto de dados e verificou-se a validade do mesmo para representar diferentes sistemas aquosos. Cabe ressaltar que não foi apresentado nenhuma avaliação quantitativa do ajuste do modelo. Foi destacada também a capacidade do modelo em representar sistemas em equilíbrio sólido-líquido complexos que podem envolver formação de hidratos, pontos eutéticos formados por sais hidratados e gelo, além de outros comportamentos.

WANG *et al.* [27], 2006, estendem o estudo de 2004, realizado por WANG *et al.* [26] para representar o equilíbrio líquido-líquido em misturas com e sem a presença de eletrólitos. Citam, como sistema não-eletrolíticos, o equilíbrio entre água e o fenol, que não pode ser modelado pelo modelo UNIQUAC sozinho, caso o objetivo seja prever o comportamento do ELV e o ELL simultaneamente. Os autores relatam que ao utilizar o UNIQUAC com uma contribuição de médio alcance, o ELL e ELV podem ser simultaneamente representados sem comprometer a acurácia. Ressalta-se que para isso, faz-se necessário o uso de seis parâmetros a mais, dobrando o número de parâmetros a serem estimados. São mostrados também os resultados para sistemas com NaCl-Benzeno-Água, além da modelagem do sistema contendo H₂SO₄.

PAZUKI e ROHANI [28], 2006, propuseram um novo modelo para eletrólitos. Como contribuição de longo alcance, foi proposta uma pequena modificação na equação de Guggenheim, o qual foi o primeiro modelo de coeficiente de atividade proposto para íons individuais, através de uma aproximação da equação de Debye-Hückel que é mostrado na equação 2.71.

$$\ln \gamma_i^{LA} = -\frac{Az_i^2 I^{\frac{1}{2}}}{1 + B_i I^{\frac{1}{2}}} \quad (2.71)$$

onde γ_i^{LA} é o coeficiente de atividade do componente i considerando apenas as interações de longo alcance, A é a constante de Debye-Hückel que é 1,176 para água, B_i é um parâmetro a ser ajustado e I é a força iônica.

Já para o curto alcance foi utilizada a abordagem proposta por LIN e LEE [29], onde foi utilizado o efeito que os íons causam nas moléculas de água em soluções aquosas, e com isso a contribuição é gerada pela integração do potencial elétrico

adimensional ϕ_{iw} através da carga do íon, como ilustrado pela Equação 2.72:

$$\ln \gamma_i^{CA} = \int_0^{z_i} \phi_{iw} dz \quad (2.72)$$

onde z_i é a carga absoluta do íon. Assim, o coeficiente de atividade do novo modelo é calculado pela Equação 2.73:

$$\ln \gamma_i = -\frac{Az_i^2 I^{\frac{1}{2}}}{1 + B_i I^{\frac{1}{2}}} + \frac{C_i z_i^2 I^\eta}{T} \quad (2.73)$$

onde C_i é definido como o parâmetro de solvatação do íon i e η é um parâmetro ajustável. Assim, os parâmetros B_i e C_i foram ajustados para alguns sistemas. Os desvios relativos médios ficaram na ordem de 3% para cátions e 1% para ânions. Os autores também apresentam a extensão do modelo para sistemas com mais de um eletrólito, contudo a estimação de parâmetros para estes sistemas apresentou um maior desvio.

HUANG *et al.* [30], 2009, utilizaram o modelo LIQUAC desenvolvido por LI *et al.* [31], para estimar o equilíbrio líquido-vapor, o coeficiente osmótico e a solubilidade dos sais NaCl, KCl, NH₄Cl e NaF para sistemas com solvente aquoso e uma mistura de solventes (água+metanol). Os autores destacaram a dificuldade de calcular a solubilidade de sais em solventes não-aquosos devido à necessidade das capacidades caloríficas, energias de formação e entalpias padrão, visto que estas são escassas na literatura. Os autores obtiveram erros relativos em torno de 3% para solubilidade de sais em água. Já para o sistema com dois solventes, os desvios ficaram em aproximadamente 8%.

LIN *et al.* [32] realizaram a comparação entre 3 modelos utilizados para eletrólitos:

1. ElecNRTL - Disponível no software: AspenTech in Aspen Plus engineering suite 2006, version 20.0;
2. OLI MSE – Disponível em: OLI stream analyzer, version 2.0.57;
3. UNIQUAC estendido para eletrólitos – Em um software desenvolvido pela DTU Chemical Engineering.

O primeiro é o modelo descrito por CHEN *et al.* [17] com o modelo de Born. Já o segundo é o modelo descrito por WANG *et al.* [26] com uma mudança na estrutura paramétrica, de maneira que os parâmetros b_{ij} e c_{ij} são dados por:

$$b_{ij} = b_{0,ij} + b_{1,ij}T + \frac{b_{2,ij}}{T} + b_{3,ij}T^2 + b_{4,ij} \ln T$$

$$c_{ij} = c_{0,ij} + c_{1,ij}T + \frac{c_{2,ij}}{T} + c_{3,ij}T^2 + c_{4,ij} \ln T$$

Contudo esses novos parâmetros só são utilizado quando é necessário reproduzir os dados de uma ampla faixa de temperatura. O modelo UNIQUAC estendido (EUNI) para eletrólitos é o mesmo utilizado por MACEDO *et al.* [2].

As comparações foram realizadas para sistemas com até três sais em água, além do sistema contendo água, etanol e NaCl. Os modelos foram comparados através dos desvios entre as propriedades calculadas e a observada experimentalmente. A Tabela 2.1 mostra os desvios médios para diferentes sistemas. As variáveis ajustadas foram a temperatura do ponto de bolha para os dois primeiros sistemas; a pressão do ponto de bolha, para o terceiro sistema, e a solubilidade do NaCl para os demais.

Tabela 2.1: Desvio relativo médio dos modelos testados em diferentes sistemas

Sistema	ElecNRTL	OLI MSE	EUNI
NaCl em água à 125°C	0,0004	0,0003	0,0034
NaCl em água à 50°C	0,00011	0,00002	0,00003
NaCl em água à 1atm	0,11	0,07	0,25
Na-K-Cl-NO ₃ em água à 25°C	0,19	0,24	0,27
Na-K-Cl-SO ₄ em água à 20°C	1,59	0,12	0,14
Na-Mg -Cl-SO ₄ em água à 35°C	0,38	0,12	0,32
Na-Mg-Cl-NO ₃ em água à 25°C	0,48	0,21	0,35
NaCl-MgSO ₄ -MgNO ₃ -H ₂ O à 0°C	0,71	0,27	0,32
NaCl-MgSO ₄ -K ₂ SO ₄ -H ₂ O à 55°C	0,29	0,09	0,24

Os autores concluem o estudo dizendo que em alguns casos o modelo OLI MSE é mais indicado, mas que todos os modelos corresponderam bem à maior parte dos sistemas estudados.

2.6 Conclusões

O presente capítulo introduziu sucintamente os conceitos de termodinâmica de soluções, além de mostrar como realizar a extensão para sistemas eletrolíticos, cujo tratamento requer outros conceitos e restrições diferentes das encontradas nas soluções não-eletrolíticas. Foram apresentados modelos para representação do equilíbrio de fases em sistemas eletrolíticos e não-eletrolíticos.

Posteriormente foi apresentada uma revisão da literatura com alguns trabalhos importantes. Pode-se perceber que a maioria dos trabalhos apresentados neste capítulo utilizam como métrica a função dos mínimos quadrados ponderados, não sendo dadas informações a respeito da obtenção dos pesos. Em nenhum momento são inseridas informações a respeito da variância amostral. É comum o aumento do número de parâmetros a serem estimados com o objetivo de conseguir representar diferentes

sistemas, em uma ampla faixa de pressão e temperatura, como nos trabalhos de ANDERKO *et al.* [24], WANG *et al.* [25, 26, 27]. A avaliação da qualidade do ajuste se dá pela medida do desvio médio (relativo ou absoluto) independente do número de parâmetros estimados. Não são feitas análises da qualidade dos parâmetros, tão pouco uma análise de sensibilidade dos mesmos. O próximo capítulo apresenta a metodologia realizada neste trabalho, onde se buscou incluir informação estatística na estimação de parâmetros a fim de analisar o ajuste dos modelos e a qualidade dos parâmetros.

Capítulo 3

Metodologia

Como visto no Capítulo 2, a literatura é rica em estudos para modelagem do EFSE. Contudo, nenhum dos trabalhos apresenta alguma verificação da validade dos parâmetros. Os autores consideram que utilizar uma base de dados com um grande conjunto de dados experimentais é suficiente para validar os parâmetros de maneira precisa, o que não é totalmente verdadeiro. Outra crítica que se pode fazer é quanto à carência da variância amostral. Uma noção do erro experimental é importante quando se almeja validar o modelo utilizado, comparar diferentes modelos, ou ainda, para verificar o erro paramétrico e a região de confiança da predição. O presente capítulo traz a metodologia utilizada para a estimação de parâmetros, a verificação dos modelos e construção da região de confiança dos parâmetros.

3.1 O problema de estimação de parâmetros

SCHWAAB e PINTO [1] definem o procedimento de estimação de parâmetros como:

Estimar parâmetros é usar um *modelo* como referência e *variar os parâmetros* até que as predições do modelo *passem o mais próximo possível* dos *dados experimentais* respeitando as *incertezas* características da medição.

As palavras destacadas antecipam a formulação do problema matemático que caracteriza o procedimento de estimação de parâmetros [1, 33]:

1. *Modelo* - O modelo de referência serve como molde, em torno do qual os dados experimentais devem ser encaixados [1]. Sendo assim, o modelo, seja empírico ou teórico, busca explicar um comportamento experimental;
2. *Variar os parâmetros* - O procedimento de estimação tem estrutura inversa ao problemas de simulação. Na simulação, dado um modelo genérico $y = f(x; \alpha)$, admite-se que os parâmetros α são conhecidos e varia-se x para verificar a

resposta y de interesse. No procedimento de estimação, sabe-se x e, assim, investiga-se o valor de α para a resposta y de interesse [1];

3. *Passem o mais próximo possível* - Este conceito traz a ideia de distância entre o ponto calculado e o ponto experimental. A métrica é definida através de uma *função objetivo* que deverá ser minimizada por rotinas de otimização;
4. *Dados experimentais* - A construção de uma base de dados experimentais é de fundamental importância para a estimação de parâmetros. Uma base de dados escassa pode reduzir a confiança nos parâmetros estimados;
5. *Incertezas* - Além dos dados experimentais é importante conhecer as incertezas provenientes da medição. Toda medida experimental possui um erro associado que gera uma incerteza na modelagem. Ignorar a variância experimental pode acarretar em erros na modelagem do sistema. A Figura 3.1 ilustra como o erro experimental pode afetar a predição do comportamento experimental.

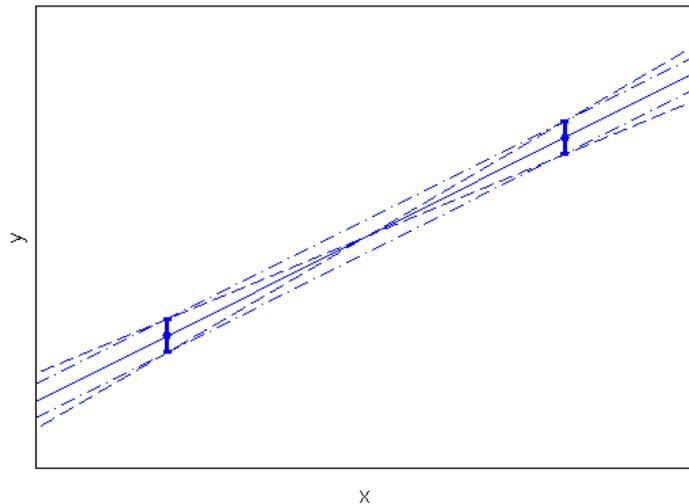


Figura 3.1: Influência da incerteza experimental na predição do comportamento experimental. Adaptado de SCHWAAB e PINTO [1]

No exemplo genérico da Figura 3.1 todas as linhas representam igualmente bem a realidade experimental.

3.1.1 Os modelos avaliados

No caso do presente trabalho onde é estudado o EFSE, os modelos avaliados são modelos de energia de Gibbs em excesso para sistemas eletrolíticos, descritos no Capítulo 2. Optou-se por estudar os modelos de CHEN *et al.* [17] (NRTL para

eletrólitos) e MACEDO *et al.* [2] (EUNI), além de avaliar as questões da convenção simétrica e assimétrica.

Os modelos estudados tem a estrutura dada pela Equação 3.1:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{L.A.} + \ln \gamma_i^{C.A.} \quad (3.1)$$

No caso do modelo NRTL para eletrólitos, a contribuição de longo alcance é dada pela Equação 2.50 e de curto alcance, pelas Equações 2.51, 2.52 e 2.53, tendo dois parâmetros ajustáveis para sistemas em equilíbrio líquido-vapor contendo água e um sal inorgânico.

Já o modelo EUNI tem como contribuição de longo alcance, a Equação 2.48. o curto alcance é dado pela Equação 2.27. O modelo EUNI necessita de seis parâmetros ajustáveis para os sistemas estudados.

Os modelos foram desenvolvidos em ambiente MATLAB e estão apresentados no Apêndice B.

3.1.2 A função objetivo

A construção da função objetivo é uma das etapas mais importantes do procedimento de estimação de parâmetros [33]. Através da ideia física de uma métrica, é possível formular diversas funções para mensurar a distância entre dois pontos, todavia, matematicamente, não há como encontrar a melhor forma de calcular a distância entre dois pontos [1].

Os trabalhos apresentados no Capítulo 2 utilizam diferentes funções objetivos para o procedimento de estimação. De maneira geral, são utilizadas métricas quadráticas ponderadas ou ainda métricas percentuais quadráticas ponderadas. Os valores dos pesos são arbitrados de acordo com a grandeza do dado experimental avaliado. A princípio, não é possível avaliar qual função objetivo é mais adequada/precisa para realização da otimização paramétrica ou qual o melhor peso a ser utilizado. Aliás, a inclusão de ponderações arbitrárias cria outras discussões quanto ao procedimento de estimação, transformando a estimação em um problema multi-objetivo.

Para contornar isto, torna-se importante introduzir conceitos estatísticos na função objetivo a fim de uma futura análise e interpretação dos resultados da minimização. Uma maneira de realizar essa introdução é através da função de máxima verossimilhança [33]. Os trabalhos de SCHWAAB [33], SCHWAAB e PINTO [1] e ALBERTON [34] apresentam excelentes discussões desta função sendo aqui exposta, de maneira sucinta, uma introdução aos conceitos desta metodologia.

O princípio da máxima verossimilhança admite, como hipóteses fundamentais, que o modelo é perfeito e que os experimentos são bem feitos [33]. A primeira hipótese implica que o modelo descreve exatamente o comportamento experimental,

atribuindo-se aos erros de medição todo desvio encontrado[1]. Esta é uma idealização já que é impossível descrever toda a realidade experimental de maneira perfeita. Assim como toda medida experimental tem um erro associado, *todo modelo tem um erro associado*. Já a segunda hipótese é aceitável, visto que se ela não for satisfeita o conjunto de dados deve ser descartado [1] e implica em admitir que os dados experimentais são os mais prováveis segundo uma distribuição de probabilidades [34]. É muito comum considerar tal distribuição como a distribuição normal [33] que é descrita como[1, 34]:

$$\varphi(\underline{z}^e; \underline{z}, \underline{V}_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\underline{V}_z)}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\underline{z}^e - \underline{z})^T \underline{V}_z^{-1} (\underline{z}^e - \underline{z}) \right] \quad (3.2)$$

onde \underline{z}^e é o vetor de dados experimentais, \underline{z} é o vetor de dados calculados pelo modelo e \underline{V}_z é a matriz de covariância das variáveis z . Desta forma, a aplicação do princípio de máxima verossimilhança com distribuição de probabilidades normal implica que a probabilidade descrita pela Equação 3.2 é máxima e por conseguinte o termo dentro da exponencial é mínimo [34]. Assim, maximizar a probabilidade implica em minimizar o termo exponencial (positivo) de maneira que a função objetivo é dada por:

$$F_{obj} = (\underline{z}^e - \underline{z})^T \underline{V}_z^{-1} (\underline{z}^e - \underline{z}) \quad (3.3)$$

Se a matriz de covariância for diagonal, a função objetivo pode ser escrita de maneira simplificada, excluindo-se a notação vetorial:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{Nexp} \frac{(z_i^e - z_i(\underline{\alpha}))^2}{\sigma_{z,i}^2} \quad (3.4)$$

onde o vetor α representa os parâmetros e $\sigma_{z,i}^2$ é a variância experimental da medida z do ponto i .

Assim o problema de estimação de parâmetros torna-se um problema de otimização paramétrica descrito por:

$$\begin{aligned} \min \quad & F_{obj}(\underline{\alpha}) \\ \underline{\alpha} \in \quad & \mathfrak{R}^n \end{aligned} \quad (3.5)$$

Sendo necessárias técnicas numéricas para resolução de tal problema caso o modelo não seja linear nos parâmetros [1].

3.1.3 O Método de Otimização

Para resolução do problema descrito pela Equação 3.5 com os modelos de estudo faz-se necessário uso de técnicas numéricas. É muito comum, na estimação de parâmetros de modelos termodinâmicos, a utilização do algoritmo de Nelder-Mead, um método de minimização direta (sem a utilização de derivadas), utilizando-se de várias estimativas iniciais para tentar garantir que o mínimo global seja atingido.

Neste trabalho, preferiu-se utilizar um método híbrido de otimização, seguindo recomendação de [33], utilizando-se um método estocástico seguido de um método determinístico, sendo o primeiro importante para uma prévia avaliação global da região de busca e o segundo realizando um refinamento do resultado anterior. O método estocástico utilizado foi o método de enxame de partículas [35]. O algoritmo utilizado é descrito como:

1. Geram-se N_p partículas aleatoriamente dentro do espaço de busca mantendo a posição (\underline{x}) bem como suas velocidade iniciais (\underline{v}_0).
2. Para cada partícula é avaliado o valor da função objetivo guardando a posição da partícula ótima (\hat{x}), bem como o seu valor da função objetivo.
3. Calcular a nova velocidade de cada partícula seguindo a expressão:

$$\underline{v} = \omega \underline{v}_0 + c_1 r_1 (\underline{x}_0 - \hat{x}) + c_2 r_2 (\underline{x}_0 - \hat{x}) \quad (3.6)$$

onde \hat{x} é o melhor ponto da respectiva partícula, ω é o fator de inércia, c_1 e c_2 são os fatores de busca local e global, respectivamente e r_1 e r_2 são números pseudo-aleatórios, entre 0 e 1, gerados pela função *rand* do MATLAB.

4. Calcular a nova posição de cada partícula seguindo a expressão:

$$\underline{x} = \underline{x}_0 + \underline{v} \quad (3.7)$$

5. Calcular o novo valor da função objetivo em cada partícula, guardando a melhor posição de cada partícula (\hat{x}). Caso $F_{obj}(\hat{x}) < F_{obj}(\underline{x})$, o valor de \hat{x} é substituído por \underline{x} .
6. Repetir os passos 3 ao 5 N_i vezes.

No presente trabalho, o número de partícula utilizadas foi de 100 e sendo realizadas 100 iterações inicialmente na busca do valor ótimo dos parâmetros. O número de iterações foi aumentado para 500 para construção da região de confiança. O fator de inércia foi fixado em 0,75, e c_1 e c_2 em 1,5.

Para o método determinístico, utilizou-se a função *lsqnonlin* do pacote de otimização do MATLAB, que resolve o problema dos gradientes conjugados pré-condicionados com aproximação de Gauss-Newton para Hessiana [36, 37], tendo fixada a tolerância na função e na diferença da variável de busca em 10^{-8} .

3.1.4 O banco de dados e as incertezas

Como mostrado pela Equação 3.4, o uso da função de máxima verossimilhança da distribuição normal faz uso de informação sobre a variância amostral, as incertezas inerentes às medidas. Isto implica que medidas de propriedade diferentes possam influenciar de maneira proporcional às incertezas a elas relacionadas implicando, ao menos intuitivamente, em uma função objetivo mais coerente/conveniente.

Infelizmente esta informação não é normalmente publicada nos trabalhos de equilíbrio de fases. São raríssimas as fontes que contém, além dos dados experimentais, os valores das incertezas nas medidas, calculadas por variâncias amostrais. É importante ressaltar que a incerteza na medição não é a incerteza do equipamento. Acerca disso, recomenda-se a leitura do trabalho de SCHWAAB e PINTO [1], que aborda diferentes discussões sobre a estimação de parâmetros e as incertezas amostrais.

Para contornar essa escassez vislumbrou-se a possibilidade de inferir, através de um rico banco de dados, o valor de uma *pseudo-variância experimental*. As publicações de LOBO e QUARESMA [38] e LOBO [39] foram fundamentais para realização deste procedimento, pois apresentam uma coletânea de diferentes dados para sistemas aquosos com a presença de um eletrólito, sendo apresentados dados termodinâmicos e de transporte para mais de 100 eletrólitos diferentes. No caso deste trabalho, os dados utilizados foram os que relacionavam molalidade com o coeficiente de atividade para uma dada temperatura. A partir destes dados foi possível estipular um valor para a variância a assim realizar a análise estatística adequada.

Neste ponto, é importante salientar algumas decisões e hipóteses tomadas no trabalho e suas implicações. Como a fonte de dados foi para sistemas contendo um eletrólito em solução aquosa, os sistemas estudados ficaram restritos a isto.

Optou-se por realizar a estimação apenas em uma temperatura (25°C) dada a grande quantidade de dados nesta temperatura e assim não foi adicionada à dependência dos parâmetros do modelo UNIQUAC com a temperatura que fora realizada por SANDER *et al.* [3], MACEDO *et al.* [2] e outros trabalhos já citados.

Como apenas foram utilizados dados do coeficiente de atividade, não foi possível verificar se o modelo é adequado para descrever outras propriedade como o pH, por exemplo. Até poderiam ter sido utilizados dados de coeficiente osmótico disponíveis em alguns dos conjunto de dados coletados de LOBO e QUARESMA [38] e LOBO

[39], mas como tais dados sempre eram fornecidos junto com os coeficiente de atividade, questionou-se o seu uso na função objetivo já que, pela regra de fases de Gibbs, as medidas estão relacionadas e se o modelo é consistente termodinamicamente, ao representar a uma delas a outra estará bem representada.

A *pseudo-variância amostral* foi calculada em todos as condições experimentais com mais de três réplicas, excluindo-se os outros pontos da análise. Cabe ressaltar que em alguns estudos de caso não foi possível descartar os pontos sem réplica devido ao baixo número de pontos restantes. As rotinas com os dados utilizados estão no Apêndice B.

3.2 Avaliação estatística

Depois da etapa de estimação, a interpretação estatística dos dados é realizada. Nesta etapa são avaliados os modelos, os parâmetros e os erros paramétricos. Com a adição de significado estatístico à função objetivo, o próprio valor de $F_{obj}(\hat{\alpha})$, onde $\hat{\alpha}$ é o valor ótimo dos parâmetros, é útil para avaliar o desempenho dos modelos e/ou parâmetros, como é descrito nas subseções a seguir.

3.2.1 Validação dos modelos

Como visto no Capítulo 2, as análise de modelos termodinâmicos normalmente são realizadas através do cômputo de desvios entre o valor calculado e o experimental. Trabalhos como de LIN *et al.* [32] realizam comparações somente com os desvios relativos não discriminando o número de parâmetros utilizados e ignorando os desvios experimentais.

A Figura 3.2 ilustra uma situação onde são testados diferentes modelos para ajustar dados experimentais. A Tabela 3.1 mostra a soma dos desvios quadráticos dos modelos testados no exemplo. Analisando as curvas e os pontos experimentais pode-se afirmar que o polinômio de quarto grau “*passou exatamente pelos pontos experimentais*”. Esta afirmação é perigosa, podendo levar a interpretações erradas. No caso de se ajustar um polinômio de grau n com $n + 1$ pontos experimentais, o desvio será sempre 0, ou seja a predição é perfeita, mas a realidade experimental não pode ser explicada e, ainda, extrapolações podem induzir a valores absurdos[1].

Tabela 3.1: Tabela com a soma dos desvios quadráticos de cada modelo

Grau do polinômio	1º grau	2º grau	3º grau	4º grau
Soma dos desvios quadráticos	0,5778	0,2130	0,0154	0,0000

Sendo assim, qual seria o melhor modelo para representação dos dados? Seguindo

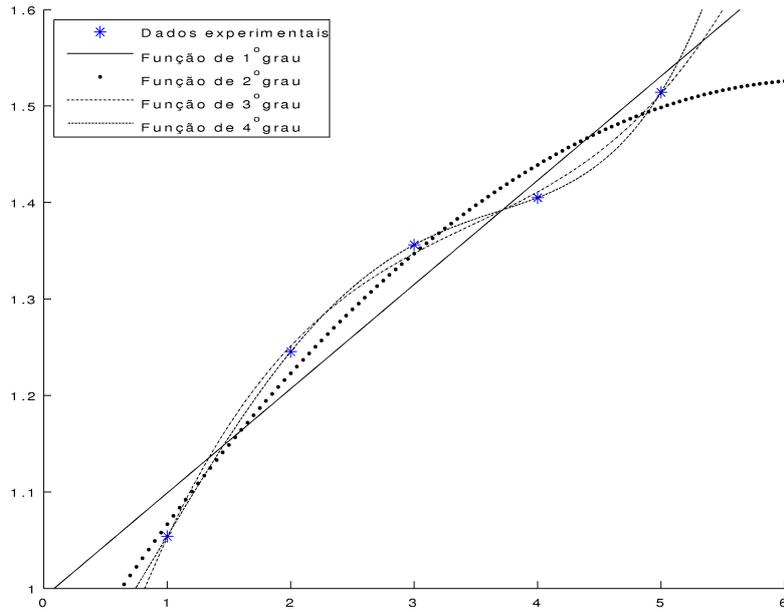


Figura 3.2: Exemplo de um experimento fictício e ajuste com diferentes modelos polinomiais.

a lógica dos trabalhos apresentados no Capítulo 2, como o trabalho de LIN *et al.* [32] e excluindo-se o modelo de quarto grau, o polinômio de terceiro grau representaria melhor a realidade experimental pois, segundo a Tabela 3.1 é o que apresenta menor desvio. Com a inclusão de erros experimentais a análise torna-se muito mais fácil. No caso da Figura 3.3, excluindo-se o modelo de quarto grau, somente o modelo de terceiro grau poderia representar a realidade experimental. Já na Figura 3.4, todos os modelos parecem ser igualmente válidos. Cabe ressaltar que toda esta análise foi visual, não se utilizando de informação estatística. Para o caso do uso da função de máxima verossimilhança, a interpretação deve ser realizada através das funções χ^2 [1], de maneira que:

$$\chi^2_{N_{exp}-N_{par},(\frac{1-\delta}{2})} < F_{obj}(\hat{\underline{\alpha}}) < \chi^2_{N_{exp}-N_{par},(\frac{1+\delta}{2})}$$

onde δ é o nível de confiança, N_{exp} é o número de dados experimentais, N_{par} , o número de parâmetros e $N_{exp} - N_{par}$ é o número de graus de liberdade.

Se $F_{obj}(\hat{\underline{\alpha}}) > \chi^2_{N_{exp}-N_{par},(\frac{1-\delta}{2})}$ indica que ou o modelo não traduz adequadamente a realidade experimental, devendo-se realizar melhorias no mesmo; ou que os erros estão subestimados [1]. Já quando $F_{obj}(\hat{\underline{\alpha}}) < \chi^2_{N_{exp}-N_{par},(\frac{1+\delta}{2})}$, o modelo reproduz os dados experimentais de maneira muito melhor do que o esperado, o que pode indicar uma super parametrização ou uma que os desvios estão super-estimados [1].

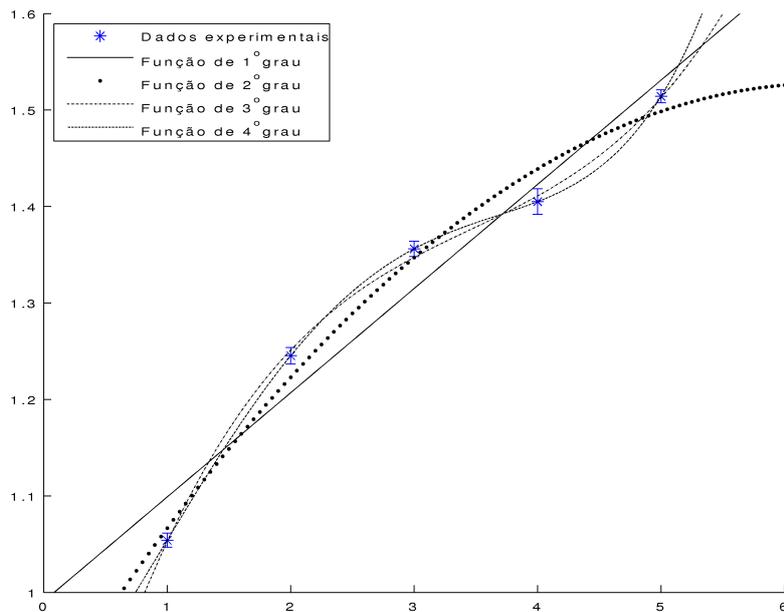


Figura 3.3: A representação do experimento ilustrado pela Figura 3.2 com a inclusão de desvios na ordem de 0,01.

É importante salientar que, como destacado por SCHWAAB e PINTO [1], quando os erros experimentais não são conhecidos é comum aceitar que a variância amostral é igual à variância de predição do modelo, o que não possui fundamento estatístico. Ao se realizar uma análise como esta, a estimação de parâmetros ganha base estatística sendo possível analisar os resultado de maneira eficiente. Outra característica importante de tal avaliação é conseguir comparar igualmente modelos com diferentes números de parâmetros.

3.2.2 Construção da região de confiança paramétrica

Se um modelo avaliado é aceito para representação do conjunto experimental, passa a ser interessante avaliar os seus parâmetros verificando se eles possuem significado estatístico ou ainda se o modelo não está super parametrizado. Uma forma interessante de fazê-la é através da construção da região de confiança dos parâmetros, sendo possível verificar, inclusive, se os parâmetros possuem alguma correlação estranha. Considerando a distribuição normal, a região de confiança para modelos lineares nos parâmetros tende para uma elipse. Assim, entende-se como correlação estranha fenômenos onde a região de confiança foge do comportamento elíptico. SCHWAAB *et al.* [35] apresentam diferentes regiões de confiança encontrada em sistemas de estudo na engenharia química. São exibidas regiões com mais de um mínimo até

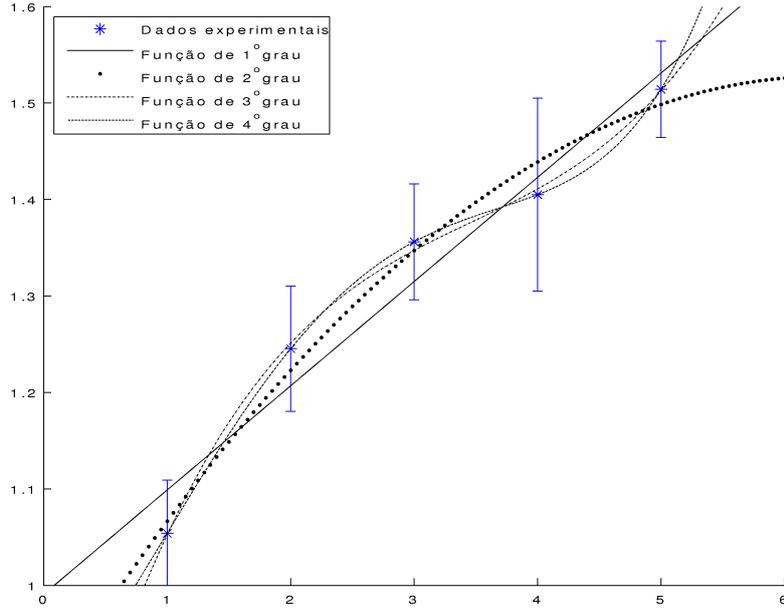


Figura 3.4: A representação do experimento ilustrado pela Figura 3.2 com a inclusão de desvios na ordem de 0,1.

regiões abertas. SCHWAAB [33] também relatam que as fontes para as correlações paramétrica são experimentos mal-planejados, má formulação dos modelos e não linearidade dos modelos.

Realizando uma expansão de segunda ordem da série de Taylor em torno do mínimo da função de máxima verossimilhança, a Equação 3.3, resulta em [35]:

$$F_{obj}(\underline{\alpha}) \approx F_{obj}(\hat{\underline{\alpha}}) + (\underline{\alpha} - \hat{\underline{\alpha}})^T \nabla F_{obj\hat{\underline{\alpha}}} + \frac{1}{2}(\underline{\alpha} - \hat{\underline{\alpha}})^T H_{\hat{\underline{\alpha}}}(\underline{\alpha} - \hat{\underline{\alpha}}) \quad (3.8)$$

Onde $\nabla F_{obj\hat{\underline{\alpha}}} = 0$ pois a derivada é calculada no mínimo, $H_{\hat{\underline{\alpha}}}$ é a matriz Hessiana que pode ser calculada como $H_{\hat{\underline{\alpha}}} = 2V_{\hat{\underline{\alpha}}}^{-1}$ e $V_{\hat{\underline{\alpha}}}$ é a matriz de covariância dos parâmetros, obtendo-se[35]:

$$F_{obj}(\underline{\alpha}) - F_{obj}(\hat{\underline{\alpha}}) = (\underline{\alpha} - \hat{\underline{\alpha}})^T V_{\hat{\underline{\alpha}}}^{-1}(\underline{\alpha} - \hat{\underline{\alpha}}) \quad (3.9)$$

Sendo válida a hipótese de que os erros dos parâmetros seguem uma distribuição normal, a região de confiança pode ser obtida através da seguinte Equação[1]:

$$(\underline{\alpha} - \hat{\underline{\alpha}})^T V_{\hat{\underline{\alpha}}}^{-1}(\underline{\alpha} - \hat{\underline{\alpha}}) \leq \chi_{N_{par}}^2 \quad (3.10)$$

SCHWAAB [33] esclarece que, como o conjunto de dados utilizados para construir a matriz de variâncias experimentais normalmente é pequeno, é mais rigoroso definir

a região de confiança como:

$$(\underline{\alpha} - \hat{\underline{\alpha}})^T V_{\hat{\underline{\alpha}}}^{-1} (\underline{\alpha} - \hat{\underline{\alpha}}) \leq F_{obj}(\hat{\underline{\alpha}}) \left(\frac{N_{par}}{N_{exp} - N_{par}} F_{N_{par}, N_{exp} - N_{par}}^{\delta} \right) \quad (3.11)$$

onde $F_{N_{par}, N_{exp} - N_{par}}^{\delta}$ é o teste F com N_{par} e $N_{exp} - N_{par}$ graus de liberdade e com δ índice de confiança.

Assim, um valor de parâmetros qualquer $\underline{\alpha}$ é aceitável se a aproximação da Equação 3.10 é considerada válida:

$$F_{obj}(\underline{\alpha}) \leq F_{obj}(\hat{\underline{\alpha}}) + \chi_{N_{par}}^2 \quad (3.12)$$

ou, utilizando a Equação 3.11:

$$F_{obj}(\underline{\alpha}) \leq F_{obj}(\hat{\underline{\alpha}}) \left(1 + \frac{N_{par}}{N_{exp} - N_{par}} F_{N_{par}, N_{exp} - N_{par}}^{\delta} \right) \quad (3.13)$$

Assim, foi possível construir a região de confiança sem grandes custos computacionais adicionais, somente guardando os pontos onde o modelo foi avaliado. Neste trabalho, toda a trajetória de cada partícula gerada pelo enxame de partículas é armazenada para verificação da região de confiança, destacando-se, mais uma vez, a importância em se utilizar um método estocástico.

3.2.3 Verificação dos erros paramétricos

Para verificação da faixa de validade dos parâmetros, é necessário construir a matriz de covariância dos parâmetros. Esta matriz pode ser obtida através da aproximação quadrática da função objetivo através da seguinte Equação [1, 33]:

$$\underline{V}_{\hat{\underline{\alpha}}} = \left[\underline{S}^T \underline{V}_y^{-1} \underline{S} \right]^{-1} \quad (3.14)$$

Onde \underline{S} é a matriz de sensibilidade calculada por $\underline{S} = \frac{\partial \underline{y}}{\partial \underline{\alpha}}$. Contudo, pode ocorrer que o termo $\underline{S}^T \underline{V}_y^{-1} \underline{S}$ seja singular de maneira que a inversão de tal matriz seja impossível. Isto indica que o modelo pode estar super-parametrizado e que não é possível, a princípio calcular as variâncias paramétricas.

Para contornar tal problema, foi utilizado o algoritmo chamado de *selest*, descrito por SECCHI *et al.* [40], que se utiliza da técnica de análise dos componentes principais (PCA - *Principal Component Analysis*) baseada em transformações ortogonais do espaço buscando variáveis não correlacionadas [40].

O algoritmo é descrito por SECCHI *et al.* [40] como:

1. Dados uma estimativa inicial de parâmetros, avalia-se as médias de cada ex-

perimento e a matriz de covariância normalizada;

2. Calcula-se a matriz de sensibilidade dos parâmetros normalizada:

$$\underline{\underline{S}} = \left(\underline{\underline{\diamond y}} \right)^{-1} \underline{\underline{\hat{S}}} \left(\underline{\underline{\diamond \alpha}} \right)$$

Onde $\left(\underline{\underline{\diamond}} \right)$ representa uma transformação de um vetor em uma matriz diagonal. Note que este procedimento necessita de uma estimativa inicial do valor dos parâmetros;

3. Assume-se que $m = \min\{np, nyN\}$;
4. Realiza-se a decomposição em valores singulares de maneira que:

$$\underline{\underline{S}}^T \left(\underline{\underline{\diamond \sigma_y}} \right)^{-1} \underline{\underline{S}} = \underline{\underline{U}} \underline{\underline{\Lambda}} \underline{\underline{V}}^T$$

onde $\left(\underline{\underline{\diamond \sigma_y}} \right)$ é a matriz diagonal formada pelos desvio padrões das variáveis;

5. Mede-se a magnitude da cada parâmetro através da Equação:

$$E_i = \frac{|V_m| \lambda_i}{\sum_{j=1}^m \lambda_j}$$

Onde V_m é a matriz formada pelos primeiros m vetores coluna da matriz V , E é a magnitude, e λ são os m primeiros maiores auto-valores da matriz $\underline{\underline{\Lambda}}$.

6. Define-se $n=1$;
7. Seleciona-se o parâmetro k de maior magnitude, armazenando seu índice ($\Omega_n = \{k\}$);
8. Calcula-se a matriz de informação de Fisher reduzida e:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{F}}_n &= \underline{\underline{S}}_\Omega^T (\underline{\underline{\diamond V}}_y)^{-1} \underline{\underline{S}}_\Omega \\ \underline{\underline{V}}_\alpha &= \underline{\underline{F}}_n^{-1} \\ \underline{\underline{V}}_{\hat{y}} &= \underline{\underline{S}}_\Omega \underline{\underline{V}}_\alpha \underline{\underline{S}}_\Omega^T \end{aligned}$$

Além disso, computa-se também os coeficientes de correlação:

$$\begin{aligned} \rho_\alpha &= \underline{\underline{V}}_\alpha \otimes^{-1} \sqrt{\underline{\underline{\diamond \alpha}} \underline{\underline{\diamond \alpha}}^T} & , & & \bar{\rho}_\alpha &= \|\rho_\alpha - I_n\|_\infty \\ \rho_y &= \underline{\underline{V}}_y \otimes^{-1} \sqrt{\underline{\underline{\diamond y}} \underline{\underline{\diamond y}}^T} & , & & \bar{\rho}_y &= \|\rho_y - I_n\|_\infty \\ \kappa &= \|\underline{\underline{F}}_n\| \cdot \|\underline{\underline{V}}_\alpha\| \end{aligned}$$

onde \otimes^{-1} representa a divisão elemento a elemento, $\|\cdot\|_\infty$ representa o maior valor absoluto da matriz em módulo e I_n representa a matriz identidade;

9. Reestima-se os parâmetros selecionados, mantendo os outros parâmetros fixos. Calcula-se o resíduo ponderado dado pela função objetivo ξ , o índice de degradação Ψ_n e o índice de degradação da predição dos parâmetros η_n :

$$\begin{aligned}\Psi_n &= \overline{\rho_y} + \|\xi\|_\infty \\ \eta_n &= \overline{\rho_\alpha} + \delta_{1,n}\end{aligned}$$

onde $\delta_{1,n}$ é o delta de Kronecker;

10. Verifica-se o critério de parada:

Se $n > 1$ e ($(\Psi_{n-1}$ ou $(\eta_{n-1} < \rho_{max}$ e $\eta_n > \rho_{max}))$ e $\Psi_{n-1} < \Psi_n$) ou $\kappa^{-1} < \varepsilon$), onde ε é a tolerância da máquina; o vetor Ω_{n-1} indica os índices dos parâmetros estimados;

Se $n = N_{par}$, Ω_n indica os índices dos parâmetros e o algoritmo é terminado;

11. Se $n > m$, é verificada a independência linear de cada parâmetro não selecionado através da métrica:

$$d_j = \sin \left[\cos^{-1} \left(\frac{s_j^T V_\Omega s_j}{\|s_j\| \cdot \|V_\Omega s_j\|} \right) \right], \forall j \notin \Omega_n$$

onde $V_\Omega = S_\Omega (S_\Omega^T S_\Omega)^{-1} S_\Omega^T$. No caso contrário, onde $n \leq m$, tem-se mais parâmetros do que dados experimentais de maneira que são avaliadas todas as possíveis combinações entre parâmetros, de maneira que d_{qj} é dado por:

$$d_{qj} = \sin \left[\cos^{-1} \left(\frac{s_j^T V_{\Omega_q} s_j}{\|s_j\| \cdot \|V_{\Omega_q} s_j\|} \right) \right], \forall j \notin \Omega_q \quad (3.15)$$

onde q representa q-ésima combinações possíveis ($1 \leq q \leq \frac{n!}{(m-1)!(n-m+1)!}$), Ω_q é a matriz formada dos índices dos parâmetros, tendo dimensão igual a $m - 1$ parâmetros e V_{Ω_q} é dada por $V_{\Omega_q} = S_{\Omega_q} (S_{\Omega_q}^T S_{\Omega_q})^{-1} S_{\Omega_q}^T$;

12. Calculando o índice de identificabilidade I_j para cada parâmetro:

$$I_j = E_j d_j, \forall j \notin \Omega_n$$

E seleciona-se o parâmetro de mais alto índice I , $n \leftarrow n + 1$ e retorna-se para o passo 8.

Assim, optou-se por calcular a matriz de covariância para os parâmetros selecionados pelo algoritmo *selest*. Para o cálculo da faixa de variação destes parâmetros utilizou-se a seguinte Equação [1]:

$$\hat{\alpha}_i + t_{N_{exp}-N_{par} \cdot \left(\frac{1-\delta}{2}\right)} \sqrt{v_{ii}} < \alpha_i < \hat{\alpha}_i + t_{N_{exp}-N_{par} \cdot \left(\frac{1+\delta}{2}\right)} \sqrt{v_{ii}} \quad (3.16)$$

Onde $t_{N_{exp}-N_{par} \cdot \left(\frac{1+\delta}{2}\right)}$ representa o teste t com $N_{exp} - N_{par}$ graus de liberdade e δ de valor de confiança e v_{ii} é o elemento i da diagonal principal da matriz de covariância paramétrica.

Tal teste pode ser importante para verificar o significado estatístico do parâmetro. Se um parâmetro tem desvio maior que sua medida, ele é tido como sem significado estatístico, sendo aconselhável fixá-lo em zero e realizar uma nova estimação.

3.3 Procedimento computacional utilizado

Após a discussão dos conceitos utilizados, é importante apresentar qual o real procedimento computacional, posto que uma leitura simples pode indicar que a realização de todas as etapas do processo de estimação de parâmetros, avaliação dos modelos e construção da região de confiança é computacionalmente rápida, o que não foi verdade para este trabalho.

Para facilitar o controle do código, foi criada uma interface gráfica no ambiente GUI do MATLAB, que é representada pela Figura 3.5 com o objetivo de centralização do código, ou seja, para que todos os sistemas de estudo utilizem o mesmo código. Não houve tempo hábil suficiente para tornar a interface mais amigável e inteligente, sendo necessários diferentes ajustes no código da interface (note que o código da interface é independente do código da estimação). Nela é possível escolher o sal estudado, o modelo e a abordagem, os parâmetros a serem estimados e o número de execuções. A área de plotagem apresenta os resultados da estimação. Os botões inicializam a chamada do código. Ao se clicar no botão de inicialização, inicia-se a estimação de parâmetros realizando 3 chamadas ao código principal. Na primeira a região de busca é fixada em -5×10^4 até $5 \times 10^4 K$ para cada parâmetro e, se encontrada ao menos uma resposta válida, reduz-se a região de busca em torno dos pontos encontrados. Com a região reduzida, a segunda e terceira chamadas visam iniciar a construção da região de confiança.

Após os resultados desta estimação, passou-se a realizar a etapa de construção da região de confiança. Para tanto, foi utilizado o botão *Refinar* na interface gráfica, tendo sido inserido o número de repetições.

Em alguns casos, onde foram encontradas altas correlações paramétricas, foi

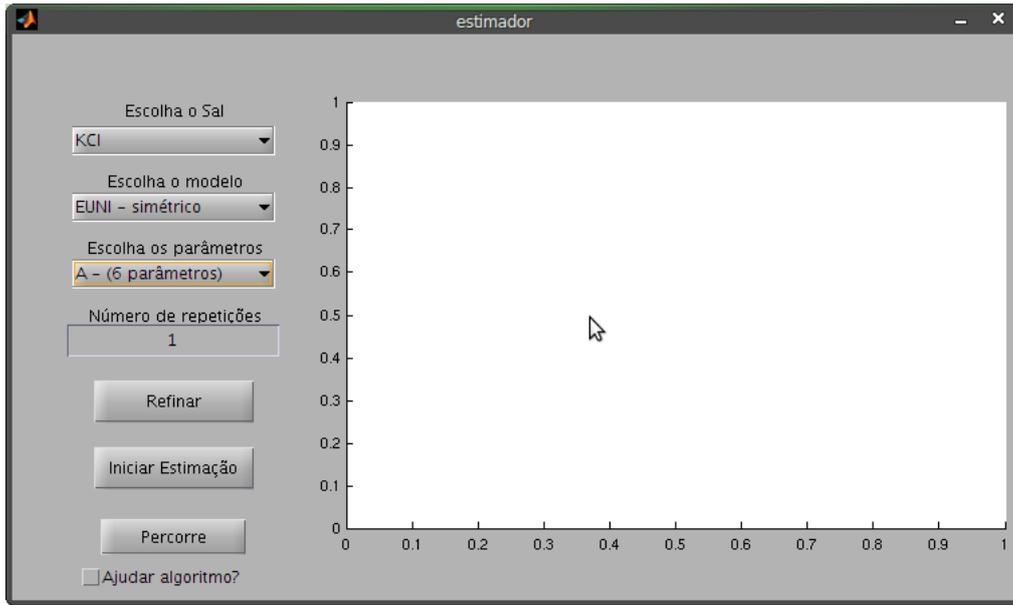


Figura 3.5: Interface gráfica criada no trabalho.

necessário reduzir a região de busca e fazer com que correlação, utilizando para isso o botão *Percorre*. Para isto é necessário adaptar a rotina da interface de acordo com a correlação.

O *check button* foi utilizado para os casos onde, mesmo com a redução da região de busca, o resultado da estimação do enxame de partículas não gerava um bom número de pontos adicionais para construção da região de confiança. Ao clicar nos botões *refinar* ou *percorrer* com esta opção selecionada, uma minimização prévia era realizada utilizando a função *lsqnonlin* do MATLAB, para que a estimativa inicial utilizada no enxame de partículas fosse dada por um ponto próximo à região de confiança dos parâmetros. Cabe ressaltar que esta minimização prévia foi realizada com no máximo 5 iterações, tolerância da função igual a 0,1 e só sendo utilizada depois da visualização parcial da região de confiança.

3.4 Restrição algébrica de parâmetros de modelos de composição local

Na gênese de modelos de composição local são levadas em conta as interações entre os diferentes componentes da fase líquida. Por exemplo, no modelo UNIQUAC, u_{ij} é entendido como a energia de interação do componente i com o componente j . É intuitivo assumir que $u_{ij} = u_{ji}$ visto que a interação entre estes componentes é independente da escolha de qual deles é a base para se medir a interação com o outro. Tal grandeza não possui uma maneira simples de ser mensurada, inferindo-se sobre seu valor através de dados experimentais, como foi discutido neste capítulo.

Tomando mais uma vez o modelo UNIQUAC como exemplo, sua estrutura permite a possibilidade de estimação de dois parâmetros, o u_{ij} já citado e o a_{ij} que é definido como:

$$a_{ij} = u_{ij} - u_{jj} \quad (3.17)$$

Note que neste caso $a_{ij} \neq a_{ji}$ e que $a_{ii} = a_{jj} = 0$.

Para a representação de um sistema binário formado genericamente pelos componentes 1 e 2, as interações possíveis são entre 1-1, 1-2, 2-1 e 2-2. Ou seja $u_{11}, u_{12}, u_{21}, u_{22}$, mas $u_{12} = u_{21}$. Já para o parâmetro de diferença de energias (a_{ij}) são possíveis $a_{11}, a_{12}, a_{21}, a_{22}$, com $a_{11} = a_{22} = 0$. Em suma, para um sistema binário, têm-se dois parâmetros a_{ij} e três parâmetros de energia u_{ij} . É mais vantajoso estimar menos parâmetros. Neste caso, como ambos são relacionados de maneira linear, buscar os parâmetros u_{ij} geraria infinitas soluções de modo que a região de confiança para eles seria aberta e seria impossível determiná-los com precisão.

Entretanto, ao tratar sistemas com mais componentes, tem-se um número de parâmetros a_{ij} igual ou maior do que o número de u_{ij} . É simples formular um método para o cálculo do número de parâmetros em relação ao número de componentes. Para o caso dos parâmetros u_{ij} , tem-se dois “tipos” de interação:

1. Entre um componente e ele mesmo, totalizando N_c interações deste tipo;
2. Entre dois componentes diferentes, totalizando $\frac{N_c(N_c - 1)}{2}$ interações. Note que a divisão por dois ocorre para não se contabilizar a mesma interação duas vezes.

Para o caso dos parâmetros a_{ij} tem-se N_c^2 possibilidades, contudo N_c destas são nulas.

A fórmula geral para o cálculo do número de parâmetros em função do número de componentes é dada por:

$$N_u = \frac{N_c(1 + N_c)}{2} \quad (3.18)$$

$$N_a = N_c(N_c - 1) \quad (3.19)$$

Ou seja, para um sistema com três componentes, tem-se 6 parâmetros nos dois casos, para quatro ou mais, sempre existem mais diferenças do que energias. Conclui-se que para quatro componentes ou mais, é vantajoso estimar diretamente os parâmetros de energia e para 3 componentes, pode-se optar por qual estrutura utilizar.

É muito mais comum, na literatura, a estimação dos parâmetros a_{ij} mesmo em sistemas com mais de 4 componentes. Mas a estimação de parâmetros u_{ij} ainda é

utilizada. Cita-se, como já comentado, os trabalhos como THOMSEN *et al.* [23] e ILIUTA *et al.* [22].

Como o sistema é linear é possível a representação da relação matemática entre ambos os parâmetros de maneira que:

$$\underline{a} = \underline{\underline{C}} \times \underline{u} \quad (3.20)$$

A matriz $\underline{\underline{C}}$ possui N_a linhas e N_u colunas além de ter algumas propriedades interessantes:

1. É uma matriz esparsa;
2. Todos os elementos não-nulos são iguais a 1 ou -1 .
3. A soma dos elementos de uma linha é sempre nula;
4. A soma dos elementos de uma mesma coluna ou é igual a 2, se ela for relacionada a um parâmetro u_{ij} , com $i \neq j$, ou é igual a $1 - N_c$, se for relacionada a um u_{ij} com $i = j$;
5. O posto da matriz **sempre** é igual a $N_u - 1$.

A propriedade 5 acarreta que na transformação descrita por 3.20 é ou *possível e indeterminada*, de maneira que existam **infinitas** possibilidades de energias u_{ij} que possam gerar um determinado valor de a_{ij} , ou é *impossível*, de tal modo que não são possíveis de se encontrar energias u_{ij} que representem tal sistema. Note que a primeira hipótese implica que, quando $N_u < N_a$, existem restrições lineares que reduzem o número de parâmetros e a segunda hipótese faz com que o modelo seja *fisicamente inconsistente* e ocorre quando $\text{posto}([\underline{\underline{C}}:\underline{a}]) = N_u$. No Apêndice C são exibidas duas provas para esta propriedade, a primeira por indução e a segunda totalmente algébrica, além de um método para encontrar as restrições algébricas para um número qualquer de componentes.

Posto isso, concluí-se que *sempre* é melhor estimar parâmetros a_{ij} levando em consideração as restrições, visto que, assim, estimam-se menos parâmetros e mantém-se o significado físico do modelo. Ressalta-se que mesmo quando são considerados como funções de temperatura, os parâmetros devem seguir a correlação para manutenção do significado físico do modelo, independente da temperatura de avaliação, ou seja, o número de parâmetros independentes para sistemas multi-componentes sempre é proporcional à $N_u - 1$.

Para outros modelos de composição local, como Wilson e NRTL, são válidas as mesmas restrições. Foi verificado que a maior parte dos trabalhos que utilizam modelos de composição local **não seguem a restrição encontrada**. A Tabela de

parâmetros UNIFAC, que pode ser encontrada no livro de SMITH *et al.* [5], também não segue tal restrição questionando-se a validade física de tais representações.

Para os modelos utilizados no presente trabalho, é válido elucidar que, no modelo NRTL para eletrólitos, são estimados apenas dois parâmetros devido às hipóteses em sua gênese que reduzem o número de parâmetros totais. Tais hipóteses já seguem a restrição, não necessitando de novas imposições ao sistema. Já para o modelo EUNI, um sistema com três componentes, a restrição paramétrica do modelo UNIQUAC é dada por:

$$a_{12} - a_{21} + a_{31} - a_{13} + a_{23} - a_{32} = 0 \quad (3.21)$$

Assim passou-se a estimar cinco parâmetros ao invés de seis. Optou-se por calcular o valor do parâmetro a_{+-} nos modelos EUNI - Simétrico e EUNI - Assimétrico pela Equação 3.21.

3.5 Conclusões parciais

O presente capítulo apresentou os conceitos e a estratégia utilizada para realização deste trabalho, incluindo a avaliação estatística rigorosa que é realizada. Foi apresentada também as restrições algébricas lineares para modelos de composição local encontrado neste trabalho. Estas correlações reduzem o número de parâmetros a serem estimados, tendo sido esta uma contribuição importante deste trabalho. O próximo capítulo apresenta os resultados do trabalho além de uma discussão dos mesmos.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

O presente capítulo apresenta os resultados encontrados neste trabalho, bem como uma discussão a respeito dos mesmos. Um total de cinco sistemas foram estudados e cada seção irá abordar cada um destes sistemas. Ao final do Capítulo é apresentada uma estratégia para redução do número de parâmetros encontrados e os resultados dos estudos das regiões de confiança para estes sistemas. Como já alertado, todos os sistemas estudados são compostos por um eletrólito em água em equilíbrio líquido-vapor, a 25°C, sendo considerada a dissociação completa do eletrólito.

4.1 A estimação de parâmetros

O primeiro resultado apresentado busca mostrar se um determinado modelo é capaz de reproduzir a realidade experimental. Como já foi apresentado, os modelos estudados são os modelos NRTL para eletrólitos (normalização simétrica), e o modelo UNIQUAC para eletrólitos (EUNI), com normalização simétrica e assimétrica. Os modelos são descritos pela Equação 3.1, o que muda é como cada parcela é calculada. No caso do modelo NRTL para eletrólitos é o modelo descrito pelo trabalho de CHEN *et al.* [17], a primeira parcela é dada pela Equação 2.50 e a segunda é dada pelas Equações 2.51, 2.52 e 2.53. Sendo assim, este modelo possui 2 parâmetros ajustáveis.

Para o modelo EUNI, a primeira parcela é dada pela Equação 2.48 e a segunda pela Equação 2.27. Este modelo seis parâmetros de energia, sendo cinco deles ajustáveis e outro retirado da restrição algébrica. São necessários, também parâmetros de área e volume para cada espécie em solução. Os valores destes parâmetros são exibidos na Tabela 4.1. Foram os mesmos parâmetros usados por MACEDO *et al.* [2] e SANDER *et al.* [3]. A única exceção foram os parâmetros do íon sulfato, extraídos do trabalho de PESSOA [4].

Tabela 4.1: Parâmetros de área e volume utilizados no trabalho

	H ₂ O	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
r _i	0,92	3,0	3,0	1,0	0,9861	2,3138
q _i	1,40	3,0	3,0	1,0	0,9917	1,3600

São apresentados os resultados da estimação, seguindo a ordem em que foram obtidos. Cabe ressaltar que para o modelo NRTL para eletrólitos, a abordagem simétrica foi descartada visto que apresentava grandes desvios no valor da função objetivo.

Cabe ressaltar que durante a etapa de estimação, optou-se por fazer a conversão de escalas de concentração, representada pela Equação 2.34 diretamente no γ_{\pm} e sendo assim, utilizar a m_{\pm} para conversão. Foi verificado que isso reduz o valor da função objetivo e, em alguns casos, faz com que o modelo seja aceito pelo teste do χ^2 . Na literatura a abordagem utilizada é $\gamma_{\pm}^x = \gamma_{\pm}^m (1 + 0,001M_s m\nu)$, que utiliza a molalidade do eletrólito junto com o somatório dos coeficientes estequiométricos da dissociação do eletrólito.

4.1.1 Cloreto de Potássio em água

Para este sistemas um total de 24 pontos experimentais foram utilizados, a variância amostral máxima é 0,0121 e mínima $5,777 \times 10^{-4}$. Foram testados, para tal sistema, o modelo NRTL para eletrólitos com convenção assimétrica e o modelo EUNI em ambas as convenções. Os resultados são apresentados na Figura 4.1.

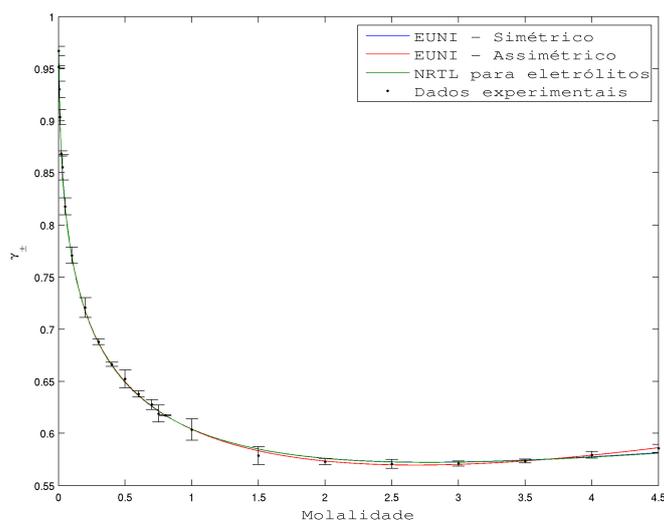


Figura 4.1: Resultados da estimação de parâmetros para o sistema com cloreto de potássio.

Destaca-se, como já frisado, que para o modelo EUNI foram estimado apenas 5 parâmetros.

Como pode ser notado pela Figura 4.1 e pela Tabela 4.2, todos os modelos foram igualmente capazes de descrever o comportamento experimental. Para o caso dos modelos EUNI - Simétrico e NRTL para eletrólitos é difícil perceber diferenças nas curvas. A Figura 4.2 mostra como são similares as curvas destes dois modelos. O valor da função objetivo de cada modelo é dado pela Tabela 4.2. Os valores ficaram bem abaixo do valor máximo aceito pelo critério do χ^2 , ficando abaixo também do valor mínimo, o que pode ser um indício de super parametrização. Credita-se isso ao fato do MDH descrever muito bem o coeficiente médio iônico molal do KCl para molalidades menores do que 1,5 molal como exibido pela Figura 4.3.

Tabela 4.2: Valores da função objetivo para o sistema com cloreto de potássio

Modelo	F_{obj}	χ_{max}^2	χ_{min}^2
EUNI - Assimétrico	2,3182	32,8523	8,9846
EUNI - Simétrico	7,2091	32,8523	8,9846
NRTL para eletrólitos	7,1298	36,7807	11,0561

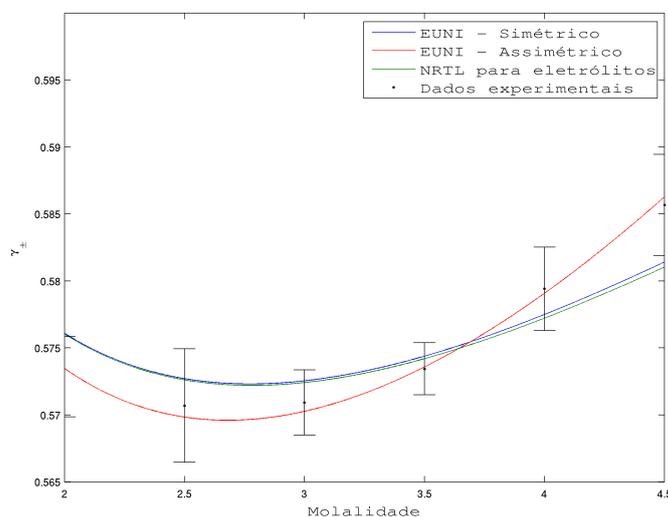


Figura 4.2: Zoom da Figura 4.1 na região de alta concentração.

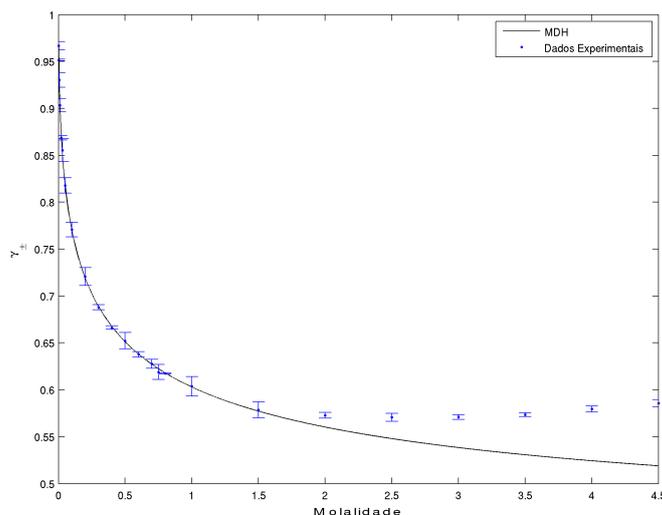


Figura 4.3: Representação do comportamento do sistema KCl em água através do modelo de Debye-Hückel.

4.1.2 Cloreto de Sódio em água

O segundo sistema de estudo foi o sistema contendo cloreto de sódio em água. Ressalta-se que neste sistema, como a variância amostral estimada era muito pequena para alguns pontos experimentais, optou-se por utilizar a média da *pseudo-variância* encontrada nos pontos. O número de dados experimentais utilizados foi 20, e o desvio amostral foi 0,0049. A Tabela 4.3 apresenta os resultados do mínimo valor da função objetivo encontrados. Nota-se que somente o modelo EUNI - Assimétrico passou nesta avaliação estatística. Devido a isso, nos próximos sistemas, somente tal modelo foi estudado. O valor da função objetivo ficou entre os valores máximo e mínimo do teste estatístico, o que pode ser um indício de que o modelo não é super parametrizado. O modelo NRTL para eletrólitos teve como mínimo de função objetivo um valor próximo ao limite superior. O modelo EUNI - Simétrico apresentou grandes desvios.

Tabela 4.3: Valores da função objetivo para o sistema com cloreto de sódio

Modelo	F_{obj}	χ_{max}^2	χ_{min}^2
EUNI - Assimétrico	23,0642	27,4884	6,3488
EUNI - Simétrico	$1,78 \times 10^4$	27,4884	6,3488
NRTL para eletrólitos	33,3123	31,5264	8,3105

A Figura 4.4 mostra a curva gerada com os parâmetros ótimos para o modelo EUNI - Assimétrico. A representação é boa exceto para o ponto experimental na

concentração igual a 3 molal.

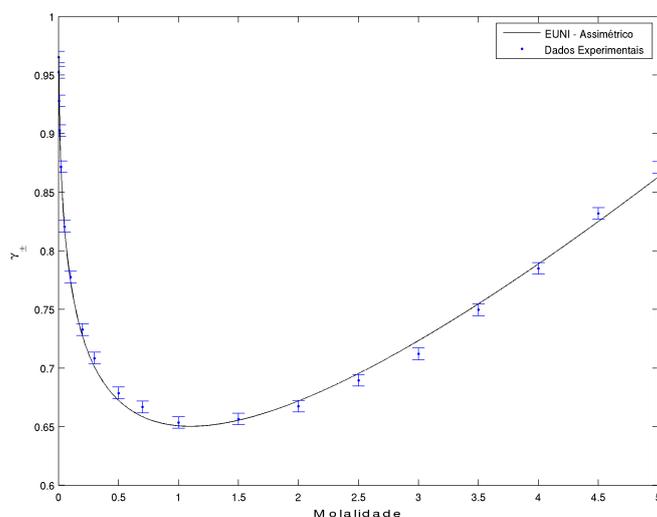


Figura 4.4: Resultados da estimação de parâmetros para o sistema com cloreto de sódio.

Já a Figura 4.5 exibe o comportamento segundo o MDH. Nota-se que a partir da concentração de 0,5 molal já há um grande desvio, diferentemente do que acontecia com o KCl, ilustrado pela Figura 4.3. Vale ressaltar que o MDH exibe a mesma curva para sais de mesma valência, ou seja, a curva para o NaCl e para o KCl é idêntica. Sendo assim, as interações de curto alcance devem ser mais pronunciadas neste sistema.

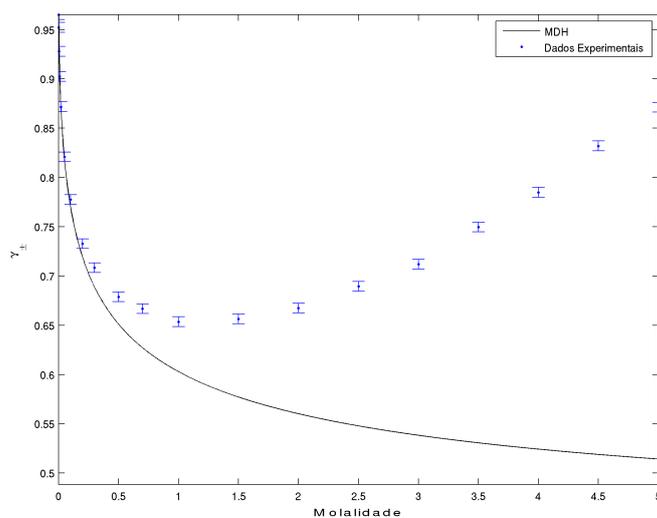


Figura 4.5: Representação do comportamento do sistema NaCl em água através do modelo de Debye-Hückel.

4.1.3 Sulfato de Sódio em água

O terceiro sistema constituído pelo eletrólito Na_2SO_4 , um sal uni-bivalente, foi também modelado pelo modelo EUNI - Assimétrico. Para tal sistema foram utilizados 21 pontos experimentais, com desvios entre 0,0010 e 0,0131. O valor da função objetivo ficou entre os limites do teste χ^2 , como observado no Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores da função objetivo para o sistema com sulfato de sódio

Modelo	F_{obj}	χ_{max}^2	χ_{min}^2
EUNI - Assimétrico	8,9923	28,8454	6,9917

Já a representação dos dados experimentais é dada pela Figura 4.6. O ajuste não apresentou desvios significativos. Então foi verificado como o MDH se comporta neste sistema. Tal representação é ilustrada na Figura 4.7. Nota-se que o diferente do NaCl e do KCl, este sistema apresenta um desvio positivo do MDH. Isto implica que o modelo de curto alcance terá que ter um desvio negativo para corrigir tal comportamento.

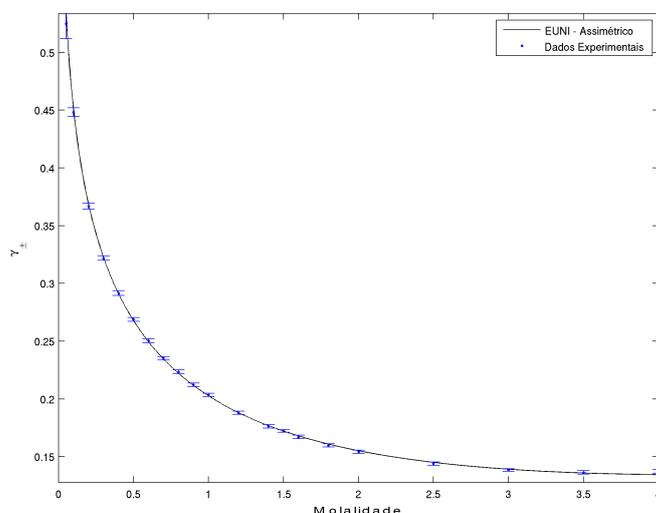


Figura 4.6: Resultados da estimação de parâmetros para o sistema com sulfato de sódio.

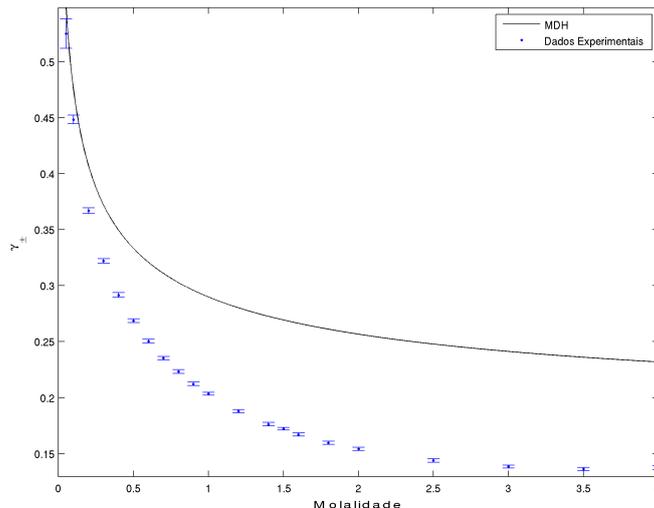


Figura 4.7: Representação do comportamento do sistema Na_2SO_4 em água através do modelo de Debye-Hückel.

4.1.4 Sulfato de Potássio em água

O sistema contendo sulfato de potássio também foi estudado. Cabe ressaltar que como a molalidade de saturação de tal sistema é baixa (0,7 molal), foram utilizados todos os pontos disponíveis em LOBO e QUARESMA [38] e LOBO [39] na temperatura de 25°C , atribuindo-se como desvio padrão, nestes pontos, o máximo desvio padrão encontrado. Assim, o número de pontos utilizados foi igual a 21 e o desvio utilizado ficou entre 0,0077 e 0,0040.

A Tabela 4.5 mostra o mínimo da função objetivo. A Figura 4.8 exhibe o comportamento do modelo com os parâmetros ótimos encontrados. Note que o ajuste passou também no teste do χ^2 . A representação do modelo MDH para tal sistema é exibida pela Figura 4.9. Assim como no caso do sulfato de sódio, foi encontrado um desvio positivo para MDH. Isto pode ser um indício de que o íon sulfato é o responsável por tal comportamento.

Tabela 4.5: Valores da função objetivo para o sistema com sulfato de potássio

Modelo	F_{obj}	χ_{max}^2	χ_{min}^2
EUNI - Assimétrico	21,7079	34,1696	9,6672

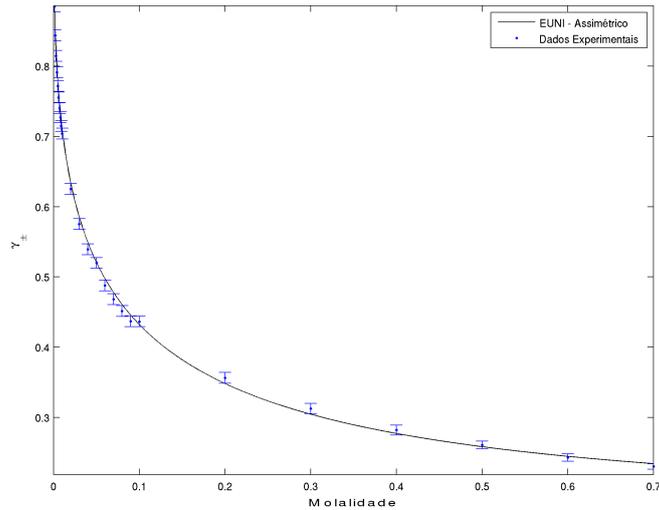


Figura 4.8: Resultados da estimação de parâmetros para o sistema com sulfato de potássio.

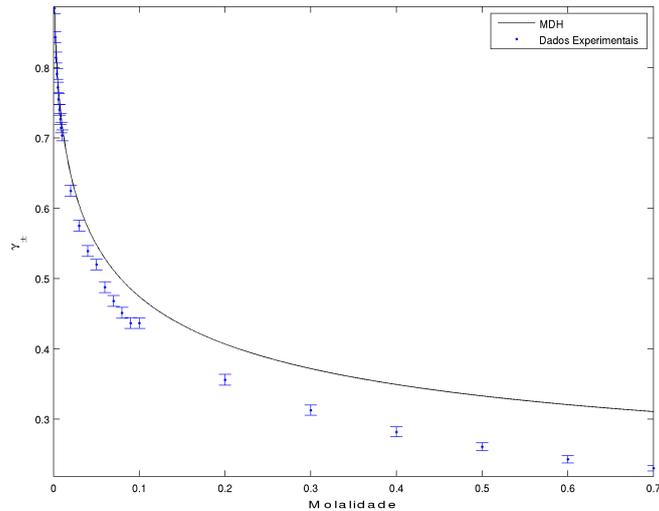


Figura 4.9: Representação do comportamento do sistema K_2SO_4 em água através do modelo de Debye-Hückel.

4.1.5 Cloreto de Cálcio em água

O cloreto de cálcio é um sal bi-univalente, que possui, como concentração de saturação para soluções aquosas o valor de 10 molal. Nesta concentração, porém, seu coeficiente de atividade médio iônico é, segundo os dados coletados, maior do que 40. Note que para os sistemas anteriores o valor de tal propriedade não ficou acima de 1. O modelo EUNI - Assimétrico não foi capaz de reproduzir os dados em toda a faixa

de concentração. Optou-se por reduzir a faixa para concentrações menores ou igual a 2 molal. Assim foram utilizados 41 pontos experimentais com desvios amostrais fixados em 0,0143. A representação do sistema até tal concentração é apresentada pela Figura 4.10. A variância experimental utilizada para todos os pontos foi igual à máxima variância encontrada. Já na Tabela 4.6 são exibidos os valores da função objetivo e os limites do teste χ^2 .

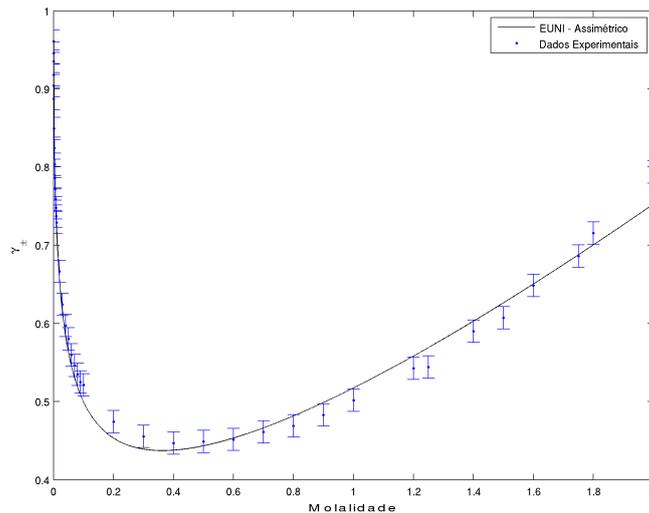


Figura 4.10: Resultados da estimação de parâmetros para o sistema com cloreto de cálcio.

Tabela 4.6: Valores da função objetivo para o sistema com cloreto de cálcio

Modelo	F_{obj}	χ^2_{max}	χ^2_{min}
EUNI - Assimétrico	35,4186	54,4373	21,3996

O comportamento do MDH é exibido pela Figura 4.11 onde é possível notar a forte tendência ao decréscimo do valor do γ_{\pm} pelo modelo MDH. Isto indica que, como no caso do NaCl, as interações de curto alcance são dominantes a partir de uma concentração a partir de uma concentração de 0,1 molal. Além disso, como os altos valores para esta propriedade não podem ser explicados pelos modelos em questão é possível que existam outros comportamento deste eletrólito em solução.

4.1.6 Conclusões parciais

A seção 4.1 exibiu os valores da função objetivo para cinco sistemas. O modelo EUNI com a convenção assimétrica foi o único que descreveu bem os comportamentos dos sais, porém para o cloreto de cálcio a concentração máxima que pode ser

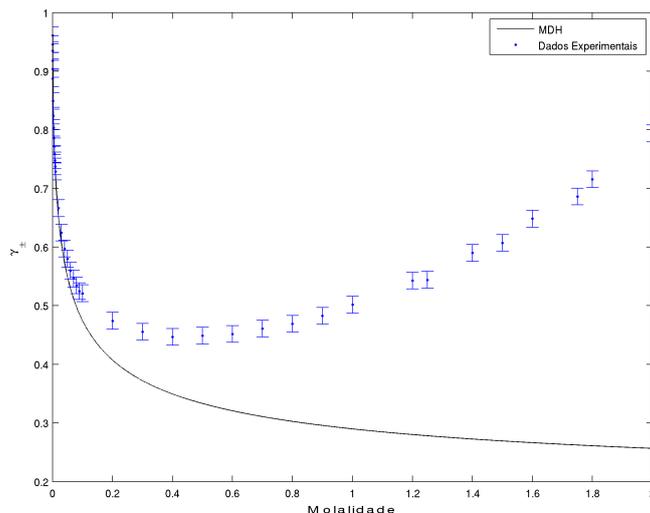


Figura 4.11: Representação do comportamento do sistema CaCl_2 em água através do modelo de Debye-Hückel.

representada bem foi 2 molal. O modelo MDH, como observado, descreve bem o comportamento a baixa concentração. Tal comportamento era esperado já que o modelo de Debye-Hückel é verdadeiro em soluções diluídas [11].

4.2 Regiões de Confiança

Após a avaliação dos modelos, partiu-se para avaliação dos parâmetros, onde se tentou construir a região de confiança, tais resultados são exibidos nesta seção, segundo a mesma ordem da seção anterior. Como o modelo EUNI possui 5 parâmetros ajustáveis, é impossível representar completamente as regiões encontradas, representando-se somente as projeções destas em planos formados pelos eixos de dois parâmetros. Outra questão relevante desta modelo é o hiper-volume de busca inicial ser muito grande o que dificulta a capacidade de exploração total da região de confiança. Além disso, as regiões de confiança encontradas para tais modelos são abertas e altamente correlacionadas, como é mostrado mais adiante.

Como mostrado, as Equações 3.10 e 3.11 podem ser utilizadas para construção da região de confiança. Optou-se por utilizar a Equação 3.10 por ser mais conservativa.

4.2.1 Cloreto de Potássio

Para o cloreto de potássio, três modelos foram significativos. Tratar-se-á inicialmente do modelo NRTL para eletrólitos, depois o modelo EUNI - Simétrico, e finalmente o modelo EUNI - Assimétrico.

NRTL para eletrólitos

Possuindo apenas dois parâmetros ajustáveis para o caso de estudo, pode-se representar a região por completo, o que é realizado pela Figura 4.12.

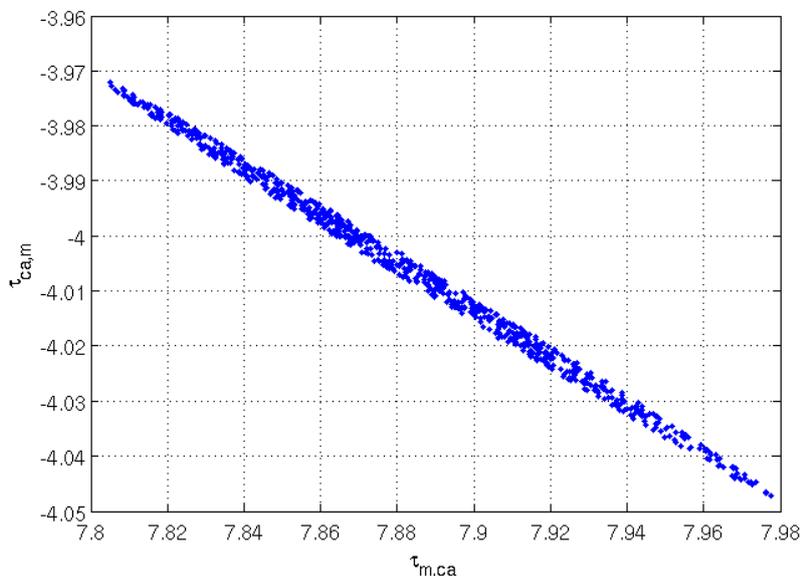


Figura 4.12: Região de confiança dos parâmetros do modelo NRTL para eletrólitos.

Na Figura 4.12 pode-se notar uma elipse bem definida, contudo ela é fortemente correlacionada dada a inclinação da mesma e a grande diferença entre os raios maior e menor.

EUNI - Simétrico

Na construção da região de confiança deste modelo foi constatado que a região possui *duas* regiões desconexas. No plano dos parâmetros a_{s+} e a_{s-} pode-se notar a existência destas duas regiões, como apresentado nas Figuras 4.13 e 4.14. Neste plano, a função objetivo tem 2 mínimos, um para cada região e ambos dentro da região de confiança do teste χ^2 . Note que ambos os mínimos tem comportamento bem diferente com relação aos valores dos parâmetros. No caso da Figura 4.14a, o parâmetro a_{s+} é negativo, mas na Figura 4.14b, seu valor é positivo.

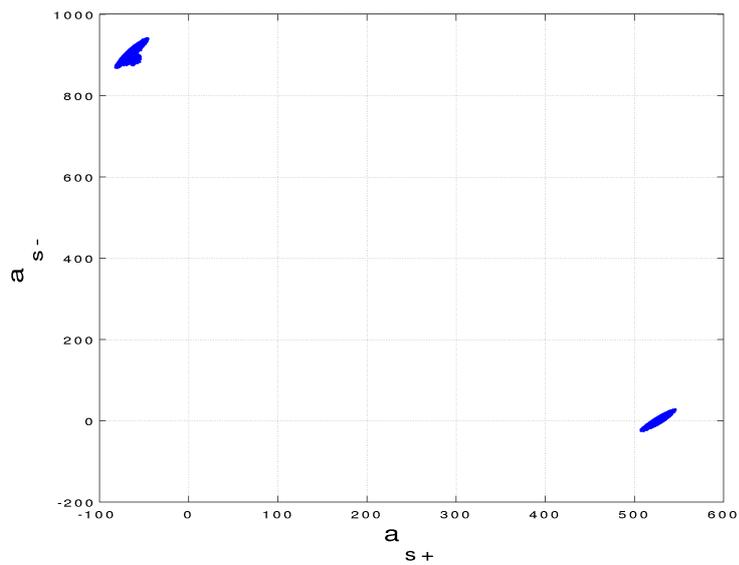
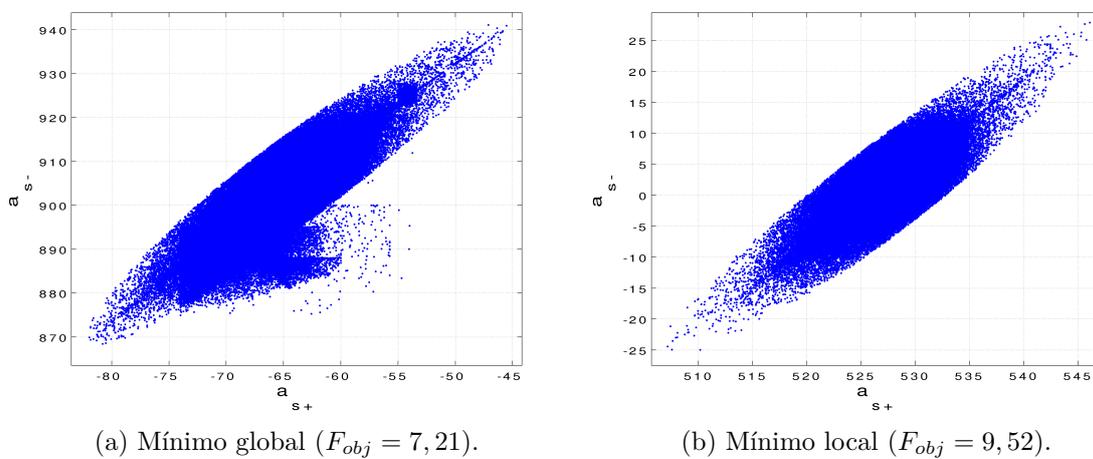


Figura 4.13: Região de confiança dos parâmetros a_{s+} e a_{s-} do modelo EUNI - Simétrico para o sistema KCl.



(a) Mínimo global ($F_{obj} = 7, 21$).

(b) Mínimo local ($F_{obj} = 9, 52$).

Figura 4.14: *Zoom* na Figura 4.13.

Contudo, para os outros parâmetros, a projeção da região de confiança com os parâmetros a_{s+} e a_{s-} acabou gerando um mesmo tipo de comportamento, ilustrado pela Figura 4.15.

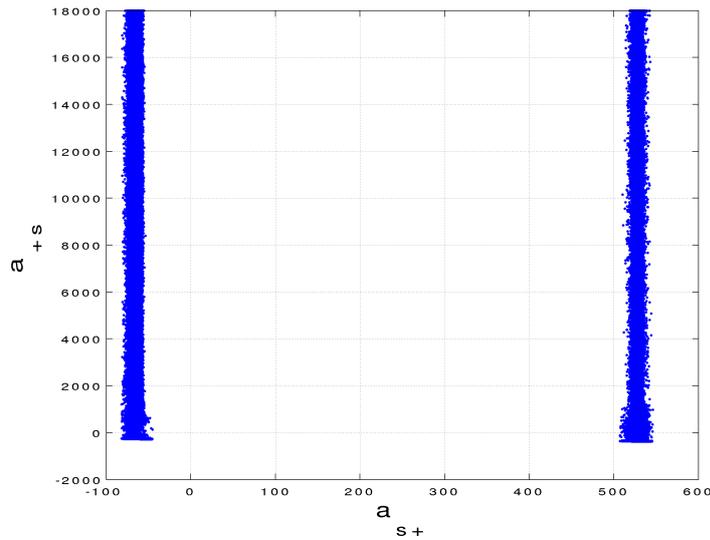


Figura 4.15: Região de confiança dos parâmetros a_{s+} e a_{+s} do modelo EUNI - Simétrico para o sistema KCl.

Tal região é aberta, com os parâmetros diferentes de a_{s+} e a_{s-} podendo atingir valores elevados. É importante ressaltar que na realidade não houve a presença de um mínimo bem definido. A Figura 4.16 mostra todas as respostas obtidas pelo otimizador determinístico. Cada uma das linhas apresentada está relacionada ao mesmo valor de mínimo. Tal comportamento implica que é **impossível** determinar um único valor para cada parâmetros.

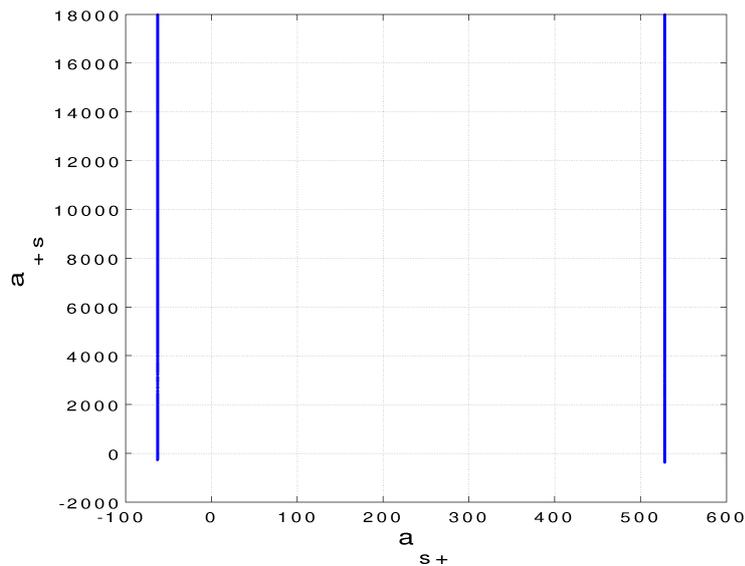


Figura 4.16: Respostas obtidas pelo otimizador determinístico para os parâmetros a_{s+} e a_{+s} do modelo EUNI - Simétrico para o sistema KCl.

Outro comportamento foi encontrado para a projeção no plano dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} , como mostrado pela Figura 4.17.

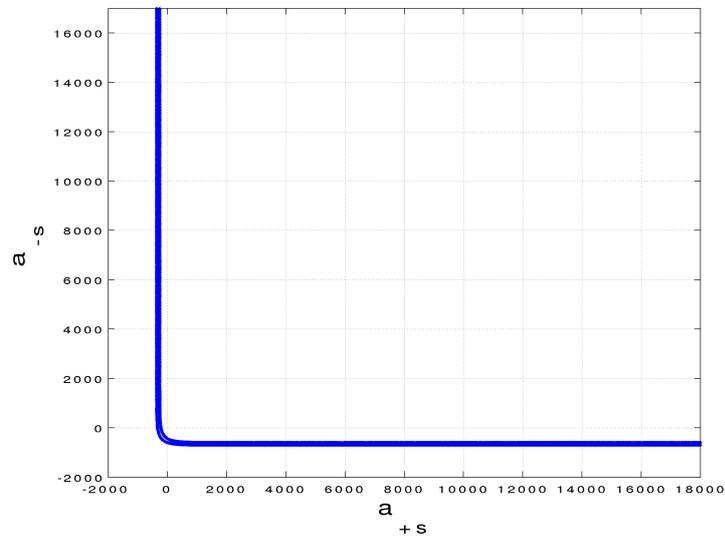


Figura 4.17: Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} do modelo EUNI - Simétrico para o sistema KCl.

A correlação existente é hiperbólica e também é aberta. Note que, a depender do valor dos outros parâmetros, a_{+s} e a_{-s} podem tender a infinito, mas não ao mesmo tempo.

A primeira vista pode parecer que neste plano só existe uma região, contudo ao dar um *zoom* na Figura 4.17, ilustrado na Figura 4.18, pode-se notar a presença das duas regiões, como esperado.

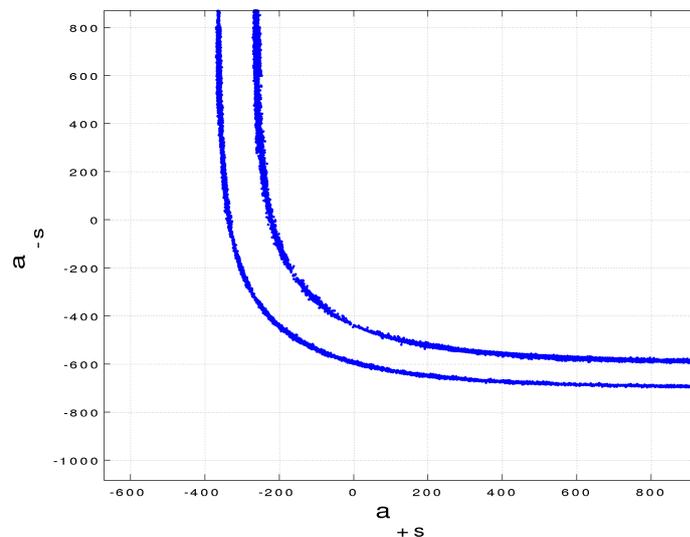


Figura 4.18: *Zoom* na Figura 4.13.

EUNI - Assimétrico

Os comportamentos observados no sistema EUNI - Assimétrico são diferentes do observado pelo EUNI - Simétrico, contudo os problemas são os mesmos. Foram encontradas regiões abertas além de dois valores de mínimo para função objetivo, 2,3198 e 2,3182. Mas as projeções acabam “colidindo”, sendo observada apenas uma região.

Como pode ser observado pela Figura 4.19, os parâmetros a_{s+} e a_{s-} podem assumir qualquer valor em uma ampla região. Tal comportamento foi observado também no caso anterior.

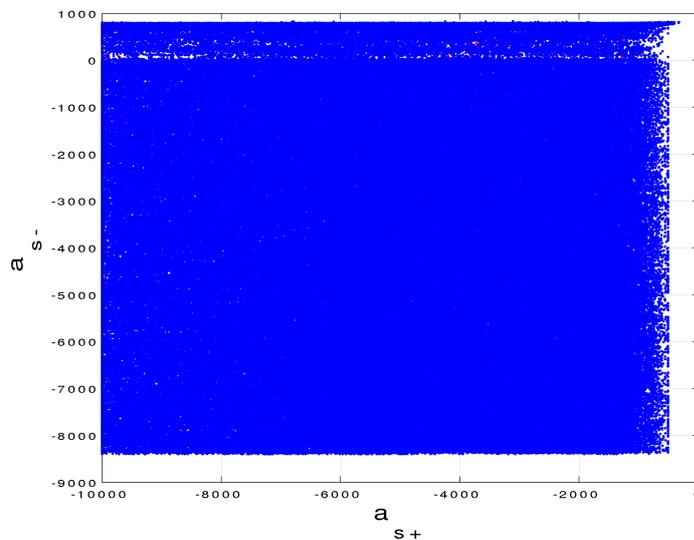


Figura 4.19: Região de confiança dos parâmetros a_{s+} e a_{s-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.

Já para os parâmetros a_{+s} e a_{-s} , o comportamento foi o mesmo do modelo anterior, como exibido pela a Figura 4.20.

Ocorreu o surgimento de uma correlação entre os parâmetros a_{s-} e a_{+-} , exibida pela Figura 4.21, onde, em um valor bem definido para o parâmetro a_{s-} o parâmetro a_{+-} pode assumir qualquer valor acima de 1000 K. Contudo, abaixo deste valor de a_{s-} , uma forte correlação entre ambos se torna preponderante, de maneira que ambos tendem a $-\infty$.

Entre os parâmetros a_{+s} e a_{+-} observa-se um corte, como exibido pela Figura 4.22 e, em um determinado limite, o valor de a_{+s} fica bem definido e a_{+-} pode variar qualquer valor real.

Observando atentamente as Figuras 4.21 e 4.22 é possível verificar uma correlação entre os três parâmetros envolvidos. A Figura 4.23 exhibe a projeção no espaço formado pelo eixos destes parâmetros, onde se verifica esta correlação.

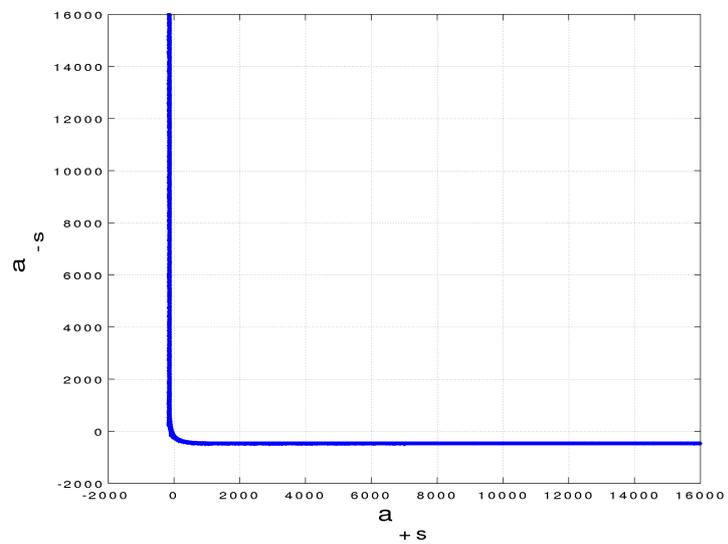


Figura 4.20: Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.

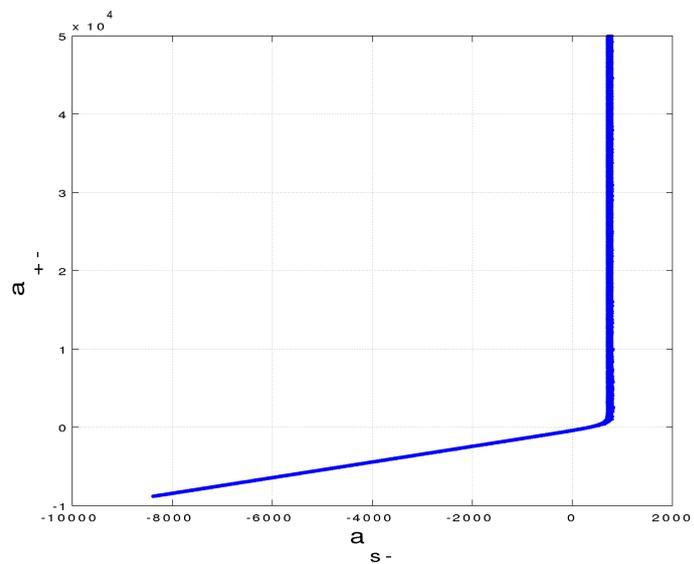


Figura 4.21: Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.

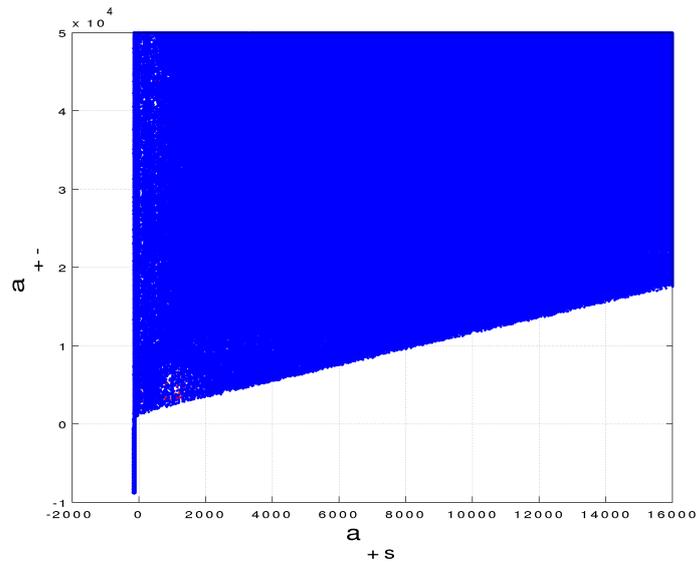


Figura 4.22: Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.

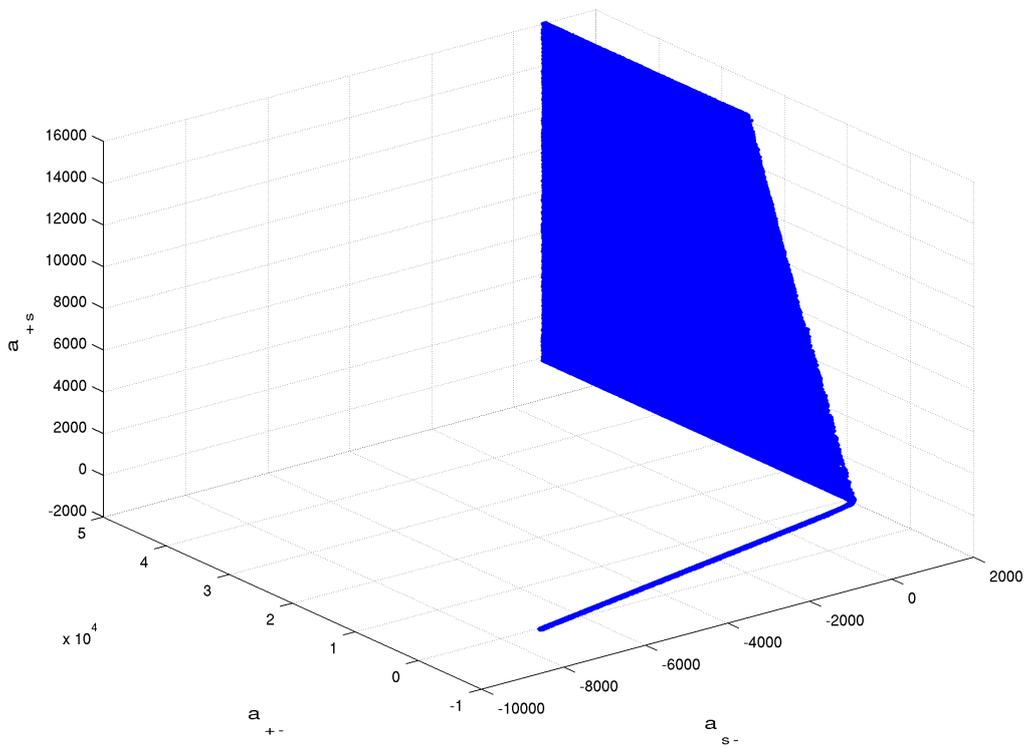


Figura 4.23: Espaço de confiança dos parâmetros a_{s-} , a_{+s} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.

As Figuras 4.24 e 4.25 mostram outras correlações encontradas. Todos estes comportamentos foram verificados também para o mesmo modelo nos outros sistemas.

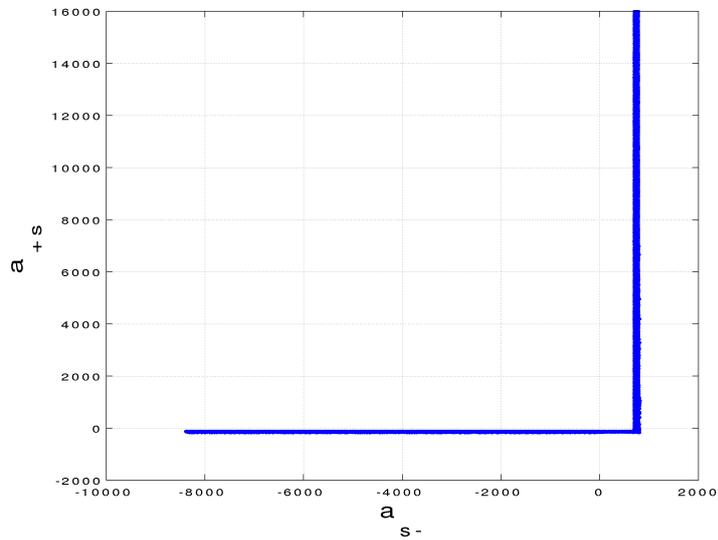


Figura 4.24: Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.

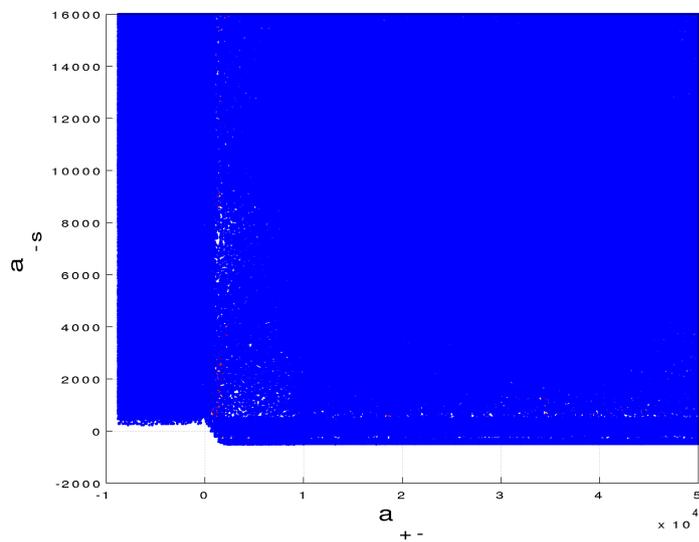


Figura 4.25: Região de confiança dos parâmetros a_{+-} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema KCl.

4.2.2 Cloreto de Sódio

Como já mencionado, o comportamento para o sistema com NaCl foi o mesmo encontrado para o sistema com KCl com o modelo EUNI - Assimétrico. Neste

sistema só foi encontrado apenas um valor para função objetivo pelo otimizador determinístico. Todavia observou-se o mesmo comportamento da não existência de um mínimo bem definidos pelos critérios de otimalidade. As Figuras 4.26 até a 4.30 apresentam algumas regiões de confiança. As que foram ignoradas apresentam o perfil exibido pela Figura 4.19.

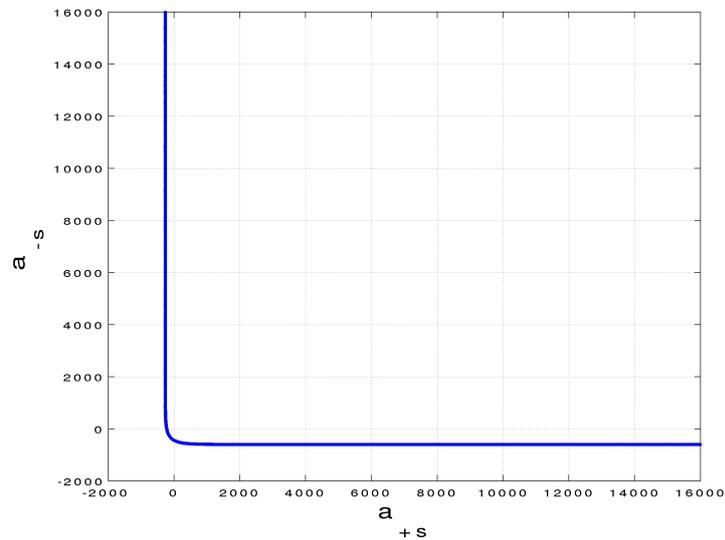


Figura 4.26: Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl.

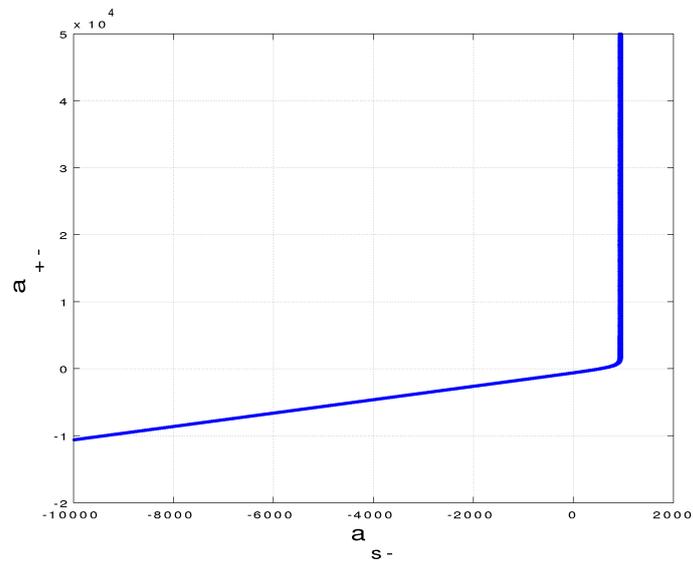


Figura 4.27: Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl.

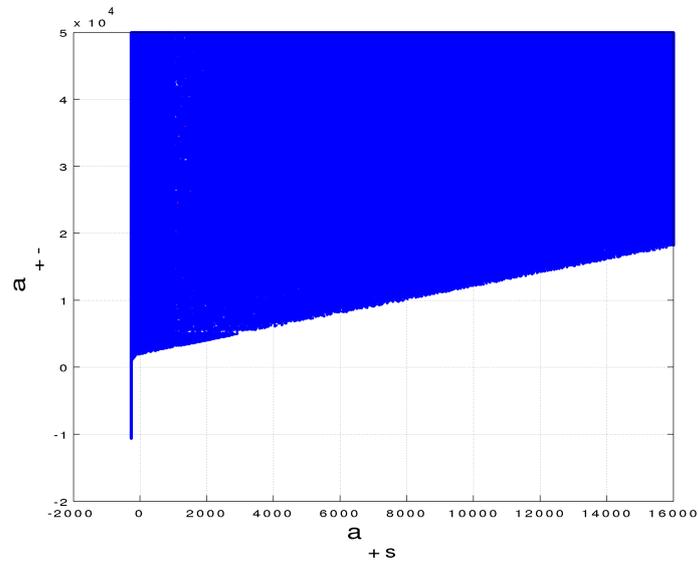


Figura 4.28: Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl.

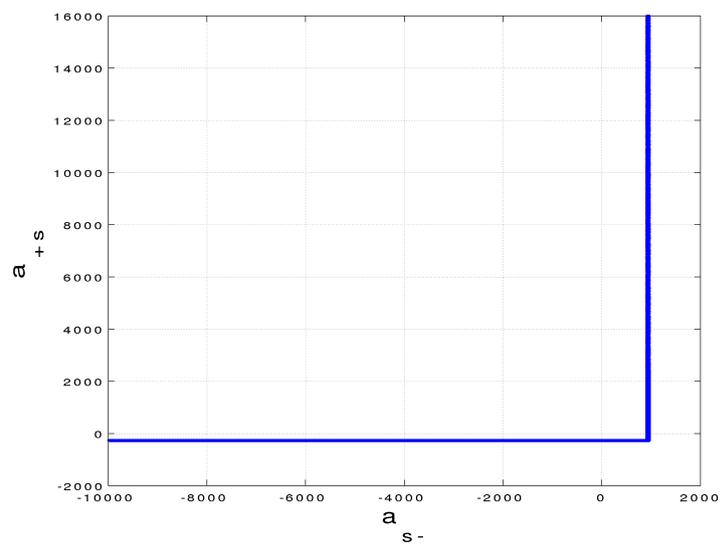


Figura 4.29: Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl.

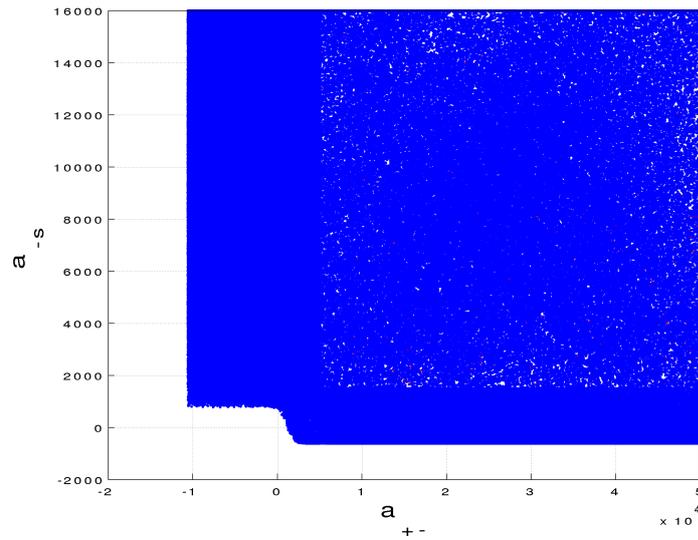


Figura 4.30: Região de confiança dos parâmetros a_{+-} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl.

4.2.3 Sulfato de Sódio

Tal sistema também apresentou apenas um valor de mínimo de F_{obj} , com o mesmo comportamento de se encontrar “vales” no lugar de um mínimo bem definido. As Figuras 4.31 até 4.35 apresentam as regiões de confiança para os parâmetros. O comportamento foi similar ao já apresentado para os outros sistemas.

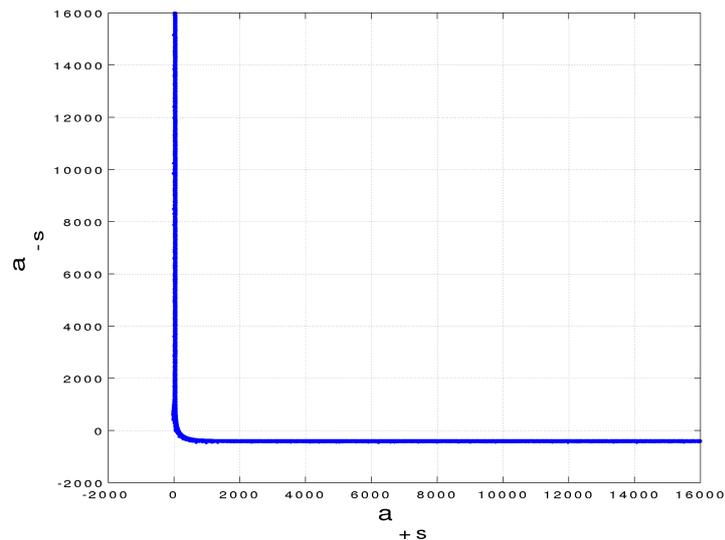


Figura 4.31: Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema Na_2SO_4 .

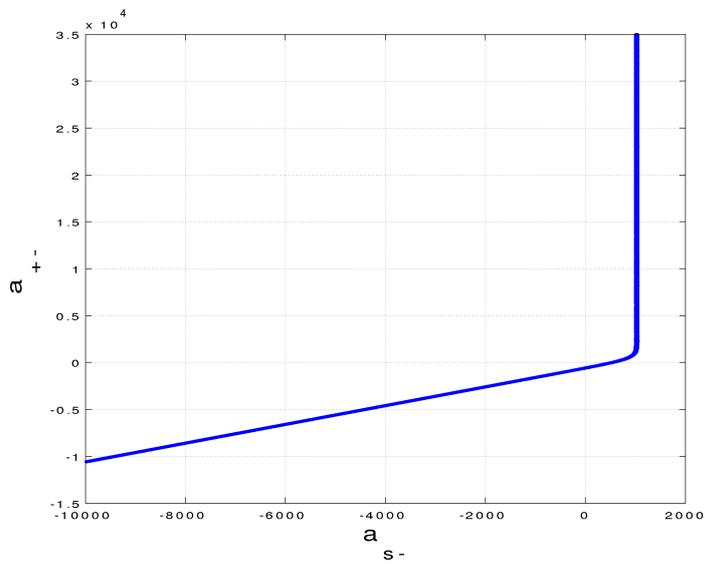


Figura 4.32: Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema Na_2SO_4 .

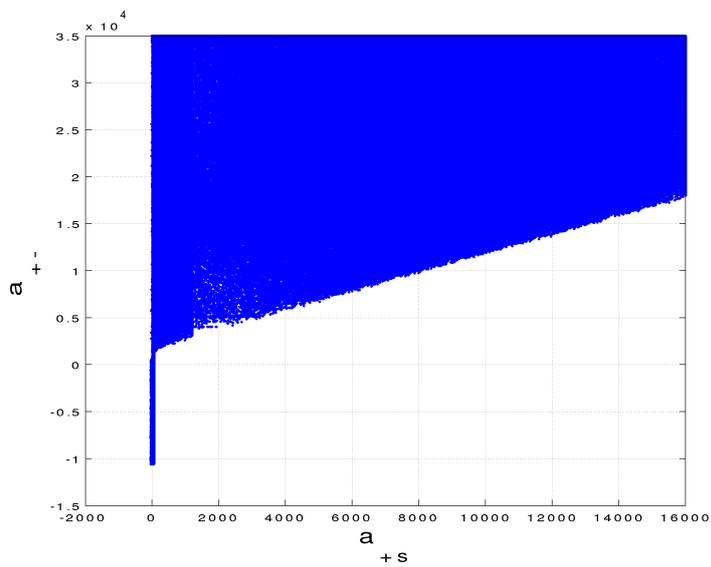


Figura 4.33: Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema Na_2SO_4 .

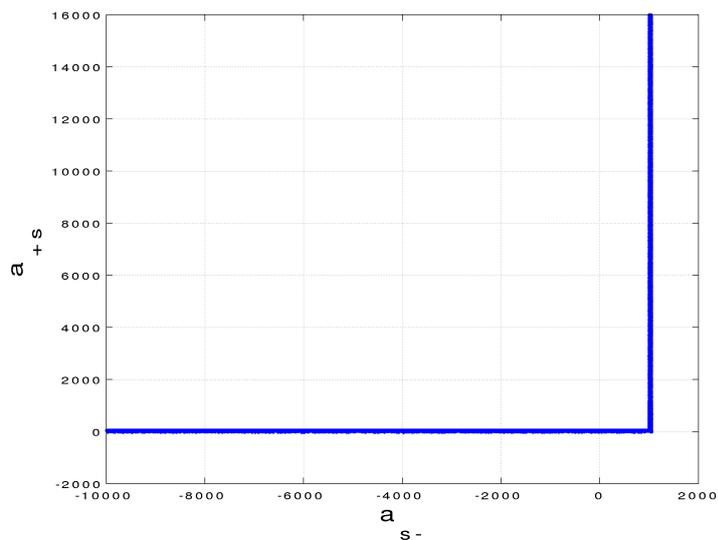


Figura 4.34: Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema Na_2SO_4 .

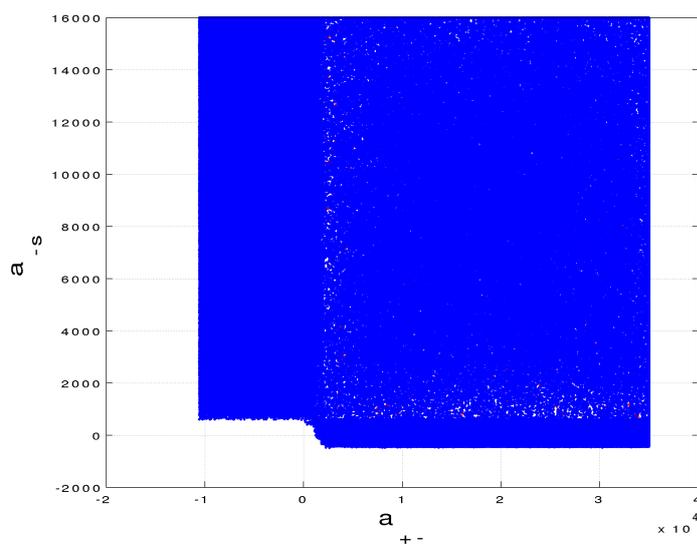


Figura 4.35: Região de confiança dos parâmetros a_{+-} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema Na_2SO_4 .

4.2.4 Sulfato de Potássio

Para o sistema contendo sulfato de potássio apareceram diferentes valores de mínimos determinísticos para a função objetivo, o que dificultou a construção de suas regiões de confiança. A projeção da região no plano formado pelos parâmetros a_{s-} e a_{+-} apresentou um comportamento novo em relação aos anteriores. Encontrou-se um *plateau*, como pode ser observado pelas Figuras 4.36 e 4.37.

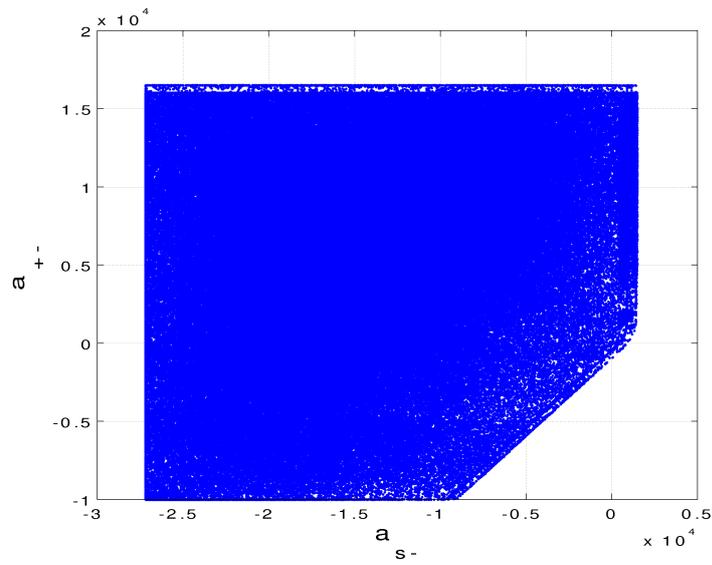


Figura 4.36: Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema K_2SO_4 .

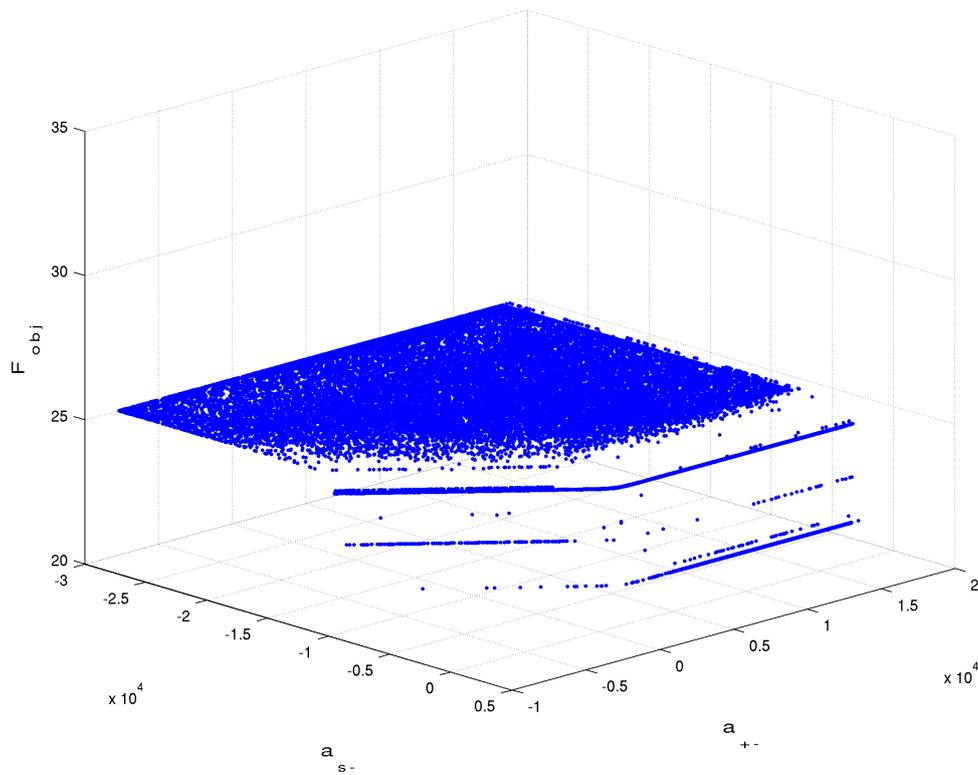


Figura 4.37: Valores da função objetivo encontrados pelo otimizador determinístico no plano dos parâmetros a_{s-} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema K_2SO_4 .

Nota-se, pela Figura 4.37, que a nova região possui um valor de função objetivo maior que o valor mínimo da F_{obj} . Tal região já era observada nos sistemas anteriores, contudo possuía valores de mínimo superiores ao limite estatístico aceitável. Percebe-se também que existe, fora deste *plateau*, o mesmo comportamento encontrado anteriormente para este dois parâmetros.

A aparição desta nova correlação *encobriu* as regiões de confiança anteriormente observadas a exceção de uma, que é apresentada na Figura 4.38. Cabe ressaltar que as regiões ainda existem, mas as projeções não as apresentam.

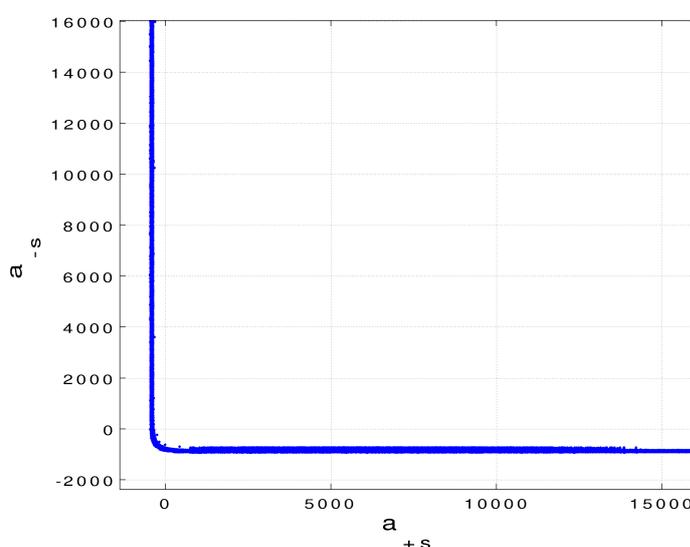


Figura 4.38: Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema K_2SO_4 .

4.2.5 Cloreto de Cálcio

Por fim, construiu-se a região de confiança para o sistema contendo $CaCl_2$ até a concentração de 2 molal. Apresentando também comportamento multimodal, este sistema tem algumas de suas regiões de confiança exibidas pelas Figuras 4.39 até 4.43. As regiões encontradas foram similares aos exemplos anteriores, contudo, nestas figuras é possível notar alguns pontos “soltos”. Tais pontos surgem relacionados a mínimos locais e é difícil traçar seu perfil visto que a grande variedade de correlações aliada à limitação de se enxergar apenas projeções da região verdadeira dificulta a realização desta construção.

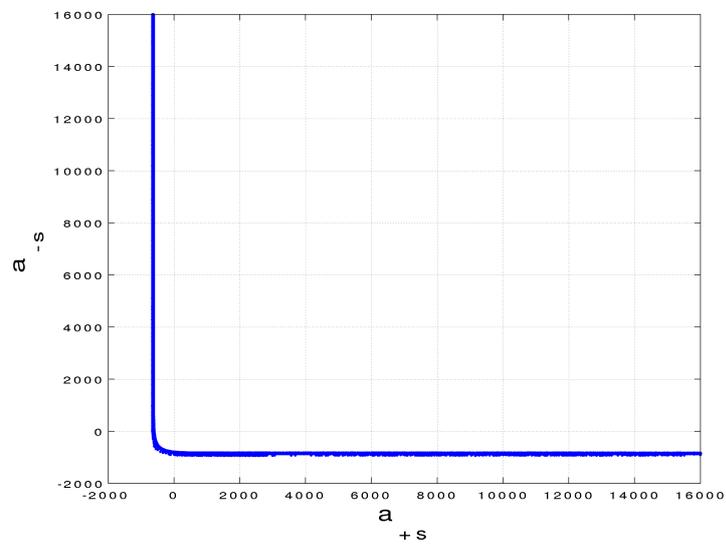


Figura 4.39: Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema CaCl_2 .

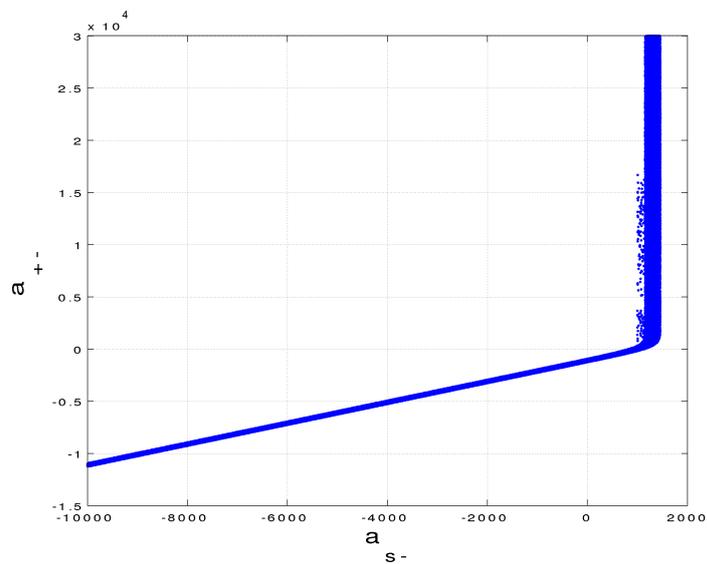


Figura 4.40: Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema CaCl_2 .

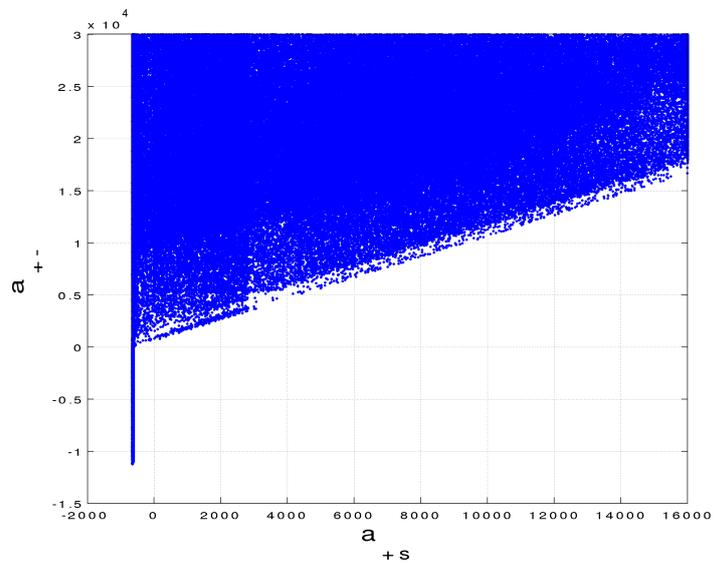


Figura 4.41: Região de confiança dos parâmetros a_{+s} e a_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema CaCl_2 .

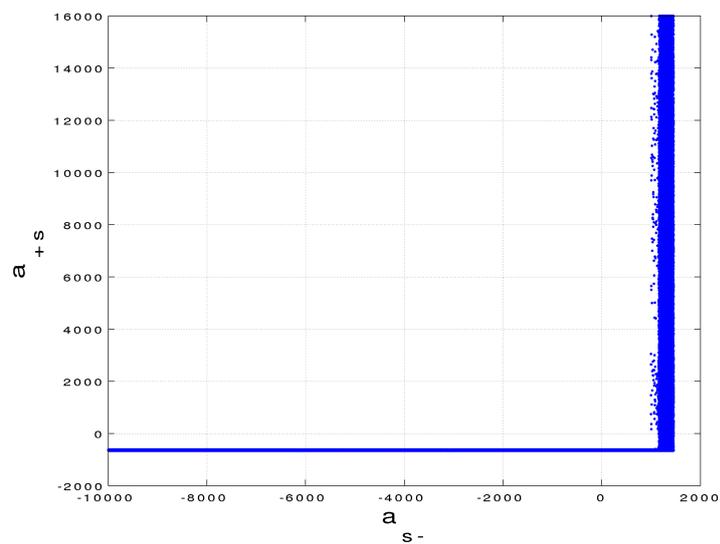


Figura 4.42: Região de confiança dos parâmetros a_{s-} e a_{+s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema CaCl_2 .

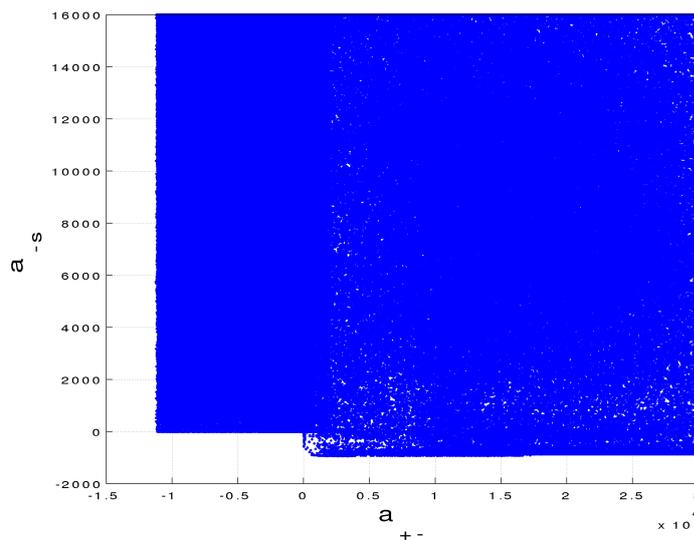


Figura 4.43: Região de confiança dos parâmetros a_{+-} e a_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema CaCl_2 .

4.2.6 Conclusões Parciais

A região de confiança dos dois parâmetros do modelo NRTL para eletrólitos apresentou um comportamento bem definido, formando uma elipse bem caracterizada. Para o modelo EUNI - Simétrico, embora tenham sido encontradas elipses como região de confiança de dois parâmetros para o sistema com KCl , para os demais parâmetros não foram encontradas região de confiança fechadas. Pela visualização das regiões de confiança do modelo EUNI - Assimétrico, foi possível identificar que o sistema pode estar super parametrizado, visto que não foi encontrado um mínimo bem caracterizado. Aliás, as regiões de confiança são de difícil construção visto que são altamente correlacionadas. Foi encontrado comportamento repetitivo em tais sistemas o que pode indicar que a estrutura do modelo produz os comportamento encontrados e não o conjunto de dados.

De fato, como os parâmetros que estão presentes no modelo entram em uma estrutura exponencial dada por $\tau_{ij} = \exp(-a_{ij}/T)$, se um parâmetro for muito positivo, τ tende para zero e ele perde significância no modelo. Já se o parâmetro for muito negativo, $\tau \rightarrow \infty$, e o parâmetro passa a ser dominante, tornando todos os outros insignificantes.

Como o parâmetro τ_{ij} é função da exponencial do inverso da temperatura este parâmetro não é adequado para ser estimado.

Como os sistemas estudados neste trabalhos tiveram temperatura constante optou-se por verificar o comportamento do τ_{ij} , os resultados do modelo EUNI - Simétrico, para os sistema NaCl são apresentados nas Figuras 4.44 e 4.45.

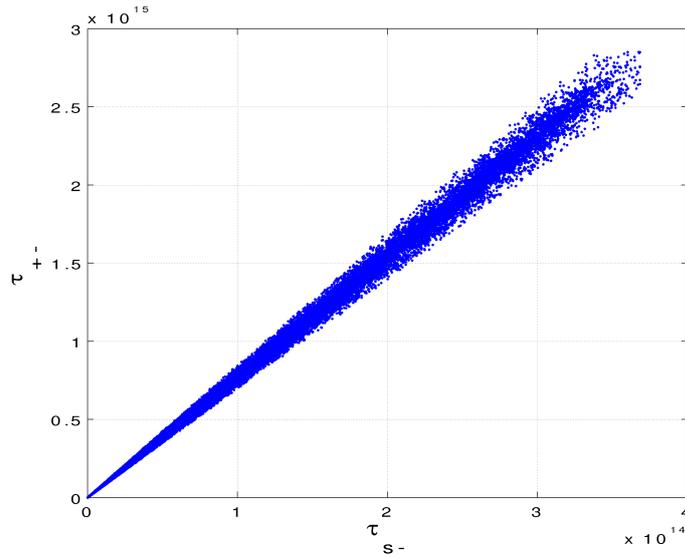


Figura 4.44: Região de confiança dos parâmetros τ_{s-} e τ_{+-} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl.

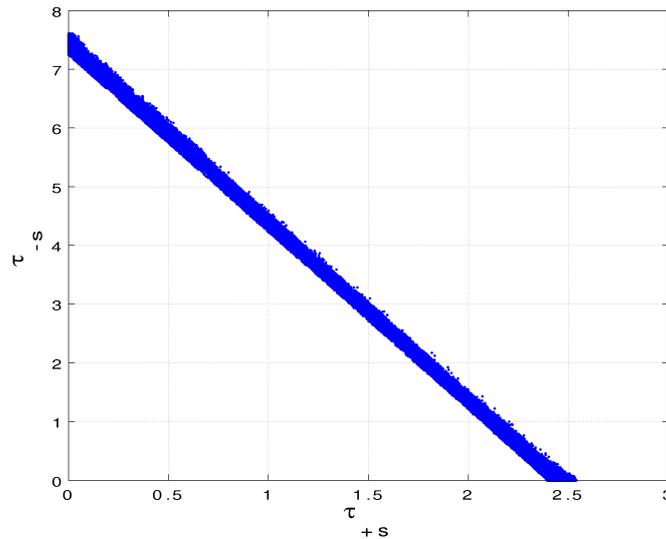


Figura 4.45: Região de confiança dos parâmetros τ_{+s} e τ_{-s} do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema NaCl.

Note que os parâmetros τ_{s-} e τ_{+-} , pela Figura 4.44 chegam a 10^{14} , o que pode acarretar em problemas numéricos nos cálculos com o modelo. Conforme o valor destes parâmetros vai subindo, a espessura da região aumenta. Vale ressaltar que τ_{+-} tende a zero já que $a_{+-} \rightarrow \infty$, mas τ_{s-} não.

A Figura 4.45 também mostra uma correlação linear, mas os parâmetros tem uma ordem de grandeza muito menor. Observe que a Figura 4.26 mostra uma

região de confiança aberta enquanto a região apresentada na Figura 4.45 é fechada, já que $\tau_{i,j} \geq 0$.

Outra questão relevante é que ao incluir parâmetros com dependência linear com a temperatura, por exemplo os utilizados em [22], a estrutura do parâmetro τ_{ij} fica similar a:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}^0 + a_{ij}^k(T - T_{ref})}{T}\right) \quad (4.1)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}^0 - T_{ref}a_{ij}^k}{T} - \frac{Ta_{ij}^k}{T}\right)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}^0 - T_{ref}a_{ij}^k}{T}\right) \exp(-a_{ij}^k)$$

$$\tau_{ij} = c_{i,j} \exp\left(-\frac{b_{ij}}{T}\right) \quad (4.2)$$

onde $c_{i,j}$ e b_{ij} são novas constantes, independentes da temperatura. A adição de tal dependência nada mais representa que a adição de um termo pré-exponencial aos parâmetros τ . Vale ressaltar que esta estrutura apresentada na Equação 4.2 possui regiões de confiança diferentes das que seriam encontradas com parâmetros da Equação 4.1. O arranjo da Equação 4.2 é similar à Equação de Arrhenius original que possui parâmetros bem correlacionados [33].

Os resultados apresentados nesta seção geram uma grande discussão a respeito dos trabalhos onde são estimados parâmetros de modelos de G^{exc} . Como verificado no Capítulo 2, para representação do equilíbrio termodinâmico normalmente são adicionados mais parâmetros para os modelos ao invés de se reduzir o número de parâmetros estimados, como exibido na Seção 3.4. Observa-se que os parâmetros originais já são excessivos para descrever sistema simples, seriam necessários mais parâmetro para descrever sistemas com mais componentes, ou com outras propriedades? Esta pergunta só pode ser respondida de maneira satisfatória após a realização de uma estimativa de parâmetros mais rigorosa, com análise estatística e interpretação dos resultados, o que de fato é uma carência na área de termodinâmica.

As Figuras 4.46 e 4.47 apresentam o ajuste do modelo EUNI com os parâmetros fornecidos por MACEDO *et al.* [2] e SANDER *et al.* [3]. Existe um grande desvio entre a propriedade calculada e a medida. Os parâmetros nestes trabalhos foram obtidos por um grande conjunto de dados e assim questiona-se se é possível que tal modelo de energia de Gibbs em excesso seja bom para descrever simultaneamente diferentes soluções e propriedades ao mesmo tempo. As Tabelas 4.7 e 4.8 exibem os valores dos parâmetros utilizados nos trabalhos citados. Cabe ressaltar que foi incluído a dependência com a composição, exibida pela Equação 2.56.

Tabela 4.7: Parâmetros a_{ij}^* do trabalho de MACEDO *et al.* [2] e SANDER *et al.* [3]

Componente	H ₂ O	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻
H ₂ O	0	330,6	458,3	-190,6
Na ⁺	-209,6	0	0	76,2
K ⁺	-220,6	0	0	-470,3
Cl ⁻	-524,7	-11,2	-60,9	0

Tabela 4.8: Parâmetros $\delta_{ij,m}$ do trabalho de MACEDO *et al.* [2] e SANDER *et al.* [3]

$\delta_{ij,m}$	MACEDO <i>et al.</i> [2]	SANDER <i>et al.</i> [3]
Na ⁺ /Cl ⁻	-458	185
K ⁺ /Cl ⁻	539	393

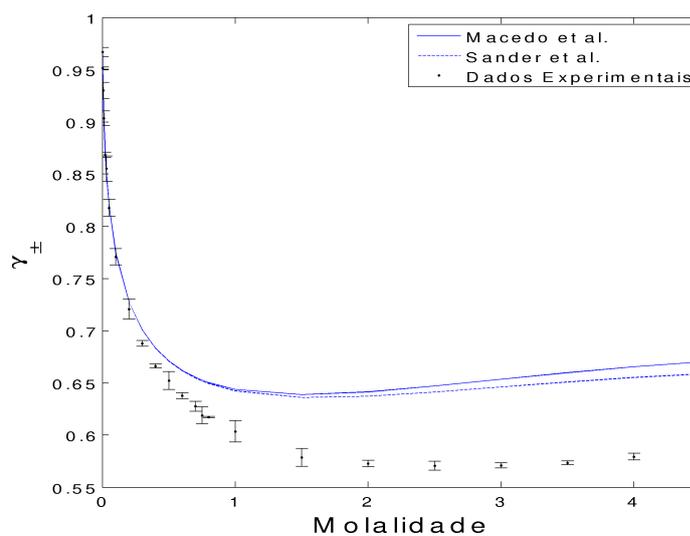


Figura 4.46: Representação do modelo EUNI com os parâmetros de MACEDO *et al.* [2] e SANDER *et al.* [3] para o sistema contendo água e KCl.

Questiona-se também a estrutura dos modelos. São necessários mais estudos para verificar se as correlações são provenientes do modelo e se tais correlações são estendidas para sistemas não-eletrolíticos.

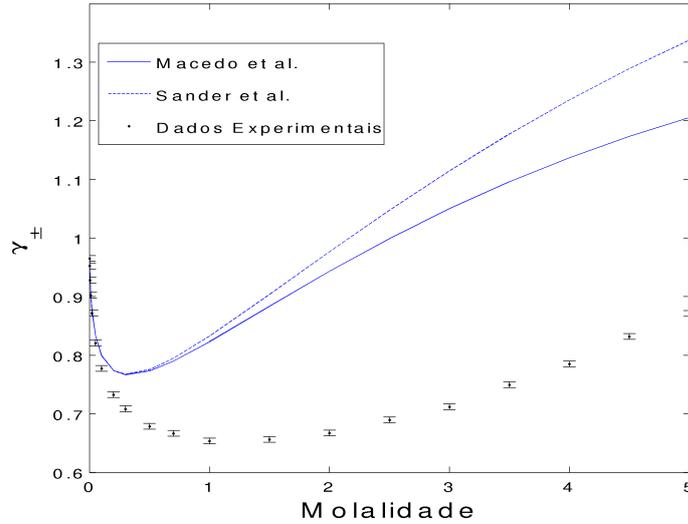


Figura 4.47: Representação do modelo EUNI com os parâmetros de MACEDO *et al.* [2] e SANDER *et al.* [3] para o sistema contendo água e NaCl.

4.3 Erros paramétricos

Foram calculados os erros paramétricos para os sistemas de estudo. Como já elucidado pela seção 3.2.3, foi utilizado o algoritmo *selest* para selecionar os parâmetros menos correlacionados. Com estes parâmetros escolhidos, calculou-se a matriz de covariância e os respectivas faixas de variação dos mesmos, sendo os resultados mostrados a seguir.

É importante frisar que a avaliação pelo método *selest* é local, assim como o cálculo do erro paramétrico é dependente do ponto selecionado como mínimo. Para os modelos EUNI, não existem pontos de mínimo bem caracterizados, indicando super-parametrização. Todavia, tal restrição não invalida o cálculo dos erros, sendo possível exibir um valor válido para o conjunto de parâmetros, que são identificáveis.

4.3.1 Cloreto de potássio

Primeiramente, foi verificado a independência paramétrica para o modelo NRTL para eletrólitos, onde todos os parâmetros foram selecionados. Depois, utilizou-se a mesma estratégia para os modelos EUNI - Simétrico e EUNI - Assimétrico, nos quais não se pode calcular a matriz de covariância com todos os parâmetros.

NRTL para eletrólitos

A Tabela 4.9 exibem os valores dos parâmetros e seus respectivos erros.

Tabela 4.9: Valores dos parâmetros do modelo NRTL para eletrólitos para o sistema com KCl

Parâmetro	Valor	Desvio
$\tau_{ca,m}$	-4,0106	,0292
$\tau_{m,ca}$	7,8931	0,0676

Note que os desvios dos parâmetros são pequenos em relação à grandeza dos parâmetros, tendo, todos, significado estatístico.

EUNI - Simétrico

Para o presente modelo, o algoritmo *selest* indicou que é possível estimar apenas três parâmetros e fixar os outros. A Tabela 4.10 exibe o valor dos parâmetros e os desvios padrões. Observe que para os parâmetros fixados, não foram inseridos os erros pois a metodologia apresentada por SECCHI *et al.* [40] recomendou que tais parâmetros não fossem estimados.

Tabela 4.10: Valores dos parâmetros do modelo EUNI - Simétrico para o sistema com KCl

Parâmetro	Valor (em K)	Desvio
a_{s+}	-47,4747	10,2319
a_{s-}	947,1529	0,0676
a_{+s}	-261,7529	<i>n.a.</i>
a_{+-}	$2,6 \times 10^5$	<i>n.a.</i>
a_{-s}	288,6396	498,7208

Mesmo depois do procedimento do algoritmo é possível notar que o parâmetro a_{-s} não possui significado estatístico.

EUNI - Assimétrico

Para este modelo que EUNI - Assimétrica foram selecionados três parâmetros também, contudo não foram os mesmos do caso simétrico. A Tabela 4.11 exibe os valores obtidos.

Tabela 4.11: Valores dos parâmetros do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema com KCl

Parâmetro	Valor (em K)	Desvio
a_{s+}	-9730,5	<i>n.a.</i>
a_{s-}	-7611,3	<i>n.a.</i>
a_{+s}	-143,1	139,8
a_{+-}	-8034,6	221,8
a_{-s}	1231,5	$1,57 \times 10^4$

Neste caso dois dos parâmetros selecionados não possuem significado estatístico. Questiona-se até que ponto isto é válido, visto que se fossem tratadas as exponenciais, seria possível que o erro seguisse uma estrutura diferente para o mesmo ponto selecionado. Como já explicado, as exponenciais são funções de temperatura, e, por isso, não é possível tratá-las como um parâmetro apenas.

4.3.2 Cloreto de Sódio

Para este sistema, modelado com EUNI - Assimétrico, foi verificado que apenas dois parâmetros foram selecionados para a representação do sistemas, ambos com significado estatístico. A Tabela 4.12 exhibe os valores e os desvios dos parâmetros.

Tabela 4.12: Valores dos parâmetros do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema com NaCl

Parâmetro	Valor (em K)	Desvio
a_{s+}	$-1,29 \times 10^4$	<i>n.a.</i>
a_{s-}	939,89	30,83
a_{+s}	-267,62	7,25
a_{+-}	$2,37 \times 10^4$	<i>n.a.</i>
a_{-s}	$1,17 \times 10^4$	<i>n.a.</i>

4.3.3 Sulfato de sódio

No sistema contendo Na_2SO_4 , dois parâmetros foram considerados suficientes para descrever o sistema, sendo eles a_{+s} e a_{+-} . Os valores de todos os parâmetros são exibidos pela Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Valores dos parâmetros do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema com Na_2SO_4

Parâmetro	Valor (em K)	Desvio
a_{s+}	$-1,97 \times 10^4$	<i>n. a.</i>
a_{s-}	-6102	<i>n. a.</i>
a_{+s}	31,93	14,11
a_{+-}	-6684	15,66
a_{-s}	8953	<i>n. a.</i>

4.3.4 Sulfato de potássio

No sistema contendo sulfato de potássio, outros dois parâmetros foram selecionado pelo algoritmo *selest*. Ambos apresentaram significado estatístico. Os resultados são apresentados pela Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Valores dos parâmetros do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema com K_2SO_4

Parâmetro	Valor (em K)	Desvio
a_{s+}	$284,04 \times 10^4$	<i>n. a.</i>
a_{s-}	1447	59,88
a_{+s}	$1,16 \times 10^4$	<i>n. a.</i>
a_{+-}	$1,35 \times 10^4$	229,9801
a_{-s}	-820,64	<i>n. a.</i>

4.3.5 Cloreto de Cálcio

O ultimo sistema avaliado foi o que possui água e CaCl_2 em equilíbrio líquido-vapor. Os desvios são apresentados na Tabela 4.15. O *selest* indicou a possibilidade de se utilizar apenas três parâmetros, contudo note grande valor para o desvio do parâmetro a_{s+} , o que implica que o mesmo não tem significado estatístico.

Tabela 4.15: Valores dos parâmetros do modelo EUNI - Assimétrico para o sistema com CaCl_2

Parâmetro	Valor (em K)	Desvio
a_{s+}	-1.21×10^4	$1,03 \times 10^9$
a_{s-}	1338	87,74
a_{+s}	-642,42	10,2394
a_{+-}	$2,91 \times 10^4$	<i>n.a.</i>
a_{-s}	$1,47 \times 10^4$	<i>n.a.</i>

4.3.6 Conclusões Parciais

A presente seção apresentou os desvios dos parâmetros através da estratégia apresentada no Capítulo anterior. O modelo NRTL para eletrólitos, que apresentou uma região de confiança bem definida, teve seus dois parâmetros com significado estatístico bem definido e baixos desvios. Como já justificado, para os outros modelos, não existe um mínimo bem definido para a função objetivo, e, por isso, a análise é dependente do ponto selecionado. Verificou-se que mesmo após a indicação de uma possível redução do número de parâmetros estimáveis, alguns parâmetros não apresentaram significado estatístico.

Isto também pode ser justificado porque tais parâmetros entram na estrutura exponencial do τ_{ij} . É possível que as hipóteses de distribuição normal para os parâmetros a_{ij} não seja razoável.

4.4 Redução no número de parâmetros

Foi considerado também neste trabalho a possibilidade de redução do número de parâmetros estimados, indicado pelo algoritmo *selest*. Como o maior número de parâmetros necessários para descrever o sistema, segundo tal algoritmo, foi três, buscou-se uma estratégia para a redução do número de parâmetros para este valor.

Foi considerado, então, que os parâmetros a_{+-} e a_{-+} são suficientemente grandes para que τ_{+-} e τ_{-+} tendam a zero. Isto é justificável admitindo que todas as interações entre íons está descrita pelo MDH. Foi considerado também que estes dois parâmetros possuem mesmo valor, somente para que a restrição paramétrica dada pela Equação 3.21 seja válida.

Assim, a_{+-} e a_{-+} foram fixados em 1×10^4 , e o parâmetro a_{+s} foi calculado pela Equação 3.21. O espaço de confiança para o sistema contendo K_2SO_4 é apresentado pela Figura 4.48. Como somente três parâmetros foram estimados, não há perda de informação espacial, sendo observada a região propriamente dita, e não uma

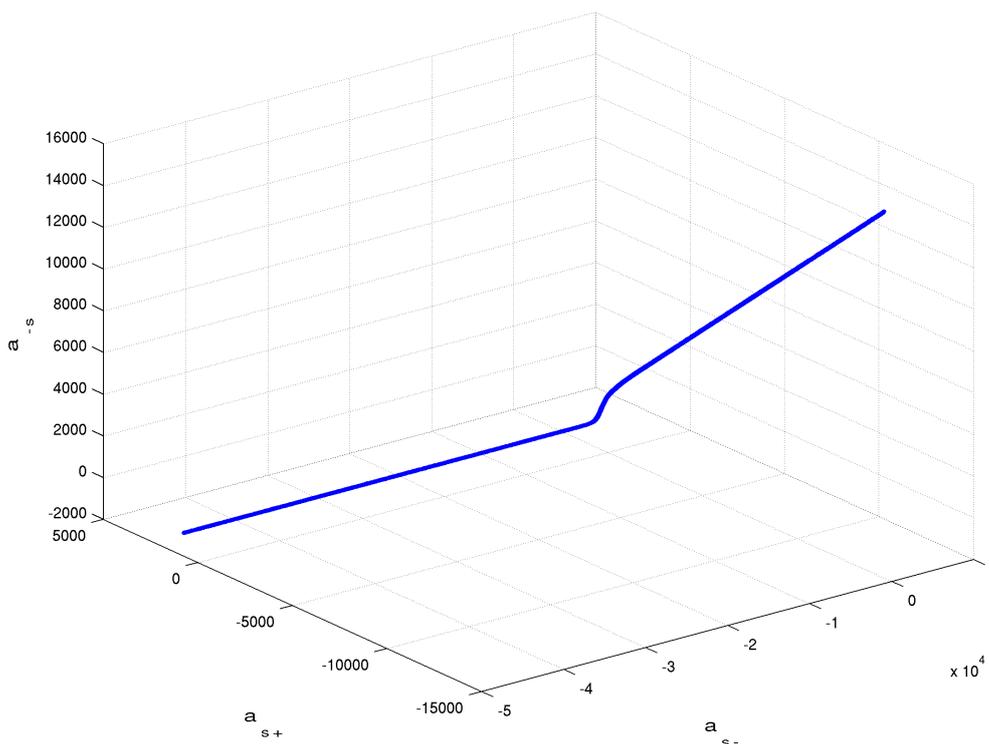


Figura 4.48: Representação da região de confiança dos 3 parâmetros estimados para o sistema K_2SO_4 .

projeção.

Como observado pela Figura 4.48 a região ainda é aberta e fortemente correlacionada. Há uma região onde os parâmetros a_{s+} e a_{-s} são bem definidos e a_{s-} pode variar desde valores negativos até um limite para esse parâmetro, a partir do qual os outros dois são correlacionados linearmente.

4.5 Conclusões Parciais

O presente capítulo apresentou os resultados obtidos e mostrou como a falta de uma análise estatística pode afetar o desempenho de modelos termodinâmicos. Foram observadas altas correlações e a inexistência de um mínimo verdadeiro para o modelo EUNI, e a repetição do comportamento das regiões de confiança, sendo isto, um possível indício de que a correlação é proveniente do modelo e não dos dados experimentais.

Contestou-se os trabalhos da literatura por não serem capazes de reproduzir o comportamento de sistemas simples através de parâmetros obtidos de vários sistemas, além da constante adição de um maior número de parâmetros.

Apresentou-se também os erros paramétricos em torno dos parâmetros ótimos e

seus desvios, além de uma estratégia para redução do número de parâmetros que implicou em uma região ainda aberta.

O próximo Capítulo apresenta as conclusões finais do trabalho além de sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 5

Conclusões

No presente trabalho, modelos de energia de Gibbs em excesso para representação do equilíbrio de fases em sistemas eletrolíticos foram avaliados estatisticamente. Foram estudados cinco sistemas contendo um eletrólito em água em equilíbrio líquido-vapor, todos na temperatura de 25°C, testando-se os modelos NRTL para eletrólitos, EUNI - Simétrico e EUNI - Assimétrico.

Foi encontrado uma correlação linear que surge dos modelos de composição local quando é realizada a extensão para sistemas com 3 ou mais componentes. Com o uso desta restrição algébrica linear, passou-se a estimar cinco ao invés de seis parâmetros para os modelos EUNI. Tal restrição não é verificada nos trabalhos da literatura. Se a restrição encontrada não é seguida, o modelo só tem significado físico se for assumido que a energia entre dois componentes é dependente da escolha a partir de qual componente a medição é feita, ou seja, a energia de interação entre os componentes 1 com 2 é diferente da energia do componente 2 com o 1.

O único modelo que conseguiu reproduzir o comportamento de todos os sistemas de estudo foi o EUNI - Assimétrico. Entretanto foi verificado que o mesmo pode estar super parametrizado. Logo, seguir a restrição é uma maneira de reduzir o número de parâmetros estimados. Mesmo com essa redução, foi mostrado que o número de parâmetros ainda é elevado. Na análise realizada pelo algoritmo *selest*, verificou-se que o número de parâmetros não correlacionados estimados para o modelo EUNI - Assimétrico variou entre dois e três. Além disto, os desvios dos parâmetros indicou que alguns dos parâmetros selecionados poderiam não ter significado estatístico. Dos seis parâmetros do modelo, optou-se por fixar o valor de dois parâmetros, calcular um parâmetro pela restrição, e estimar os outros três e, mesmo assim, a região de confiança foi aberta.

Com isso, pode-se concluir que:

- O modelo EUNI - Assimétrico é o melhor modelo para representação dos sistemas de estudo;

- O conhecimento da variância amostral, que não é, normalmente, reportada na literatura, é crucial para realização da análise estatística;
- O número de parâmetros deste modelo é elevado para tais sistemas e sempre existem parâmetros sem significado estatístico;
- A restrição paramétrica encontrada, além de garantir a consistência física do modelo reduz o número de parâmetros a serem estimados, sem alterar a representação do comportamento experimental;
- A estrutura exponencial do modelo UNIQUAC, representada pela Equação 2.26, pode ser responsável pelo comportamento encontrado nas regiões de confiança dos parâmetros;
- A estratégia encontrada na literatura de colocar mais parâmetros para englobar um grande conjunto de dados quando se busca representar diversas propriedades, é questionável, visto que o modelo apresenta indícios de estar super parametrizado mesmo para sistemas mais simples. Foi verificado que os desvios do modelo da realidade experimental podem ser significativos quando é utilizada tal estratégia. Logo, o uso em simuladores de processos pode indicar grandes desvios do comportamento real, podendo resultar em conclusões erradas sobre um projeto.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

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

- A verificação do comportamento para sistemas eletrolíticos mais complexos, contendo mistura de solventes e/ou eletrólitos;
- A realização da mesma análise para sistemas não-eletrolíticos, verificando se o modelo UNIQUAC também apresenta os problemas encontrados;
- Aplicação de tal análise para equações de estado e regras de mistura, a fim de verificar se tais equações implicam em parâmetros com significado estatístico;
- A aplicação da estratégia de estimação usando banco de dados com diferentes conjunto de dados, desde binários até mistura de solvente e/ou eletrólitos, com a avaliação estatística visando verificar se o modelo escolhido pode ser aplicado para representar diferentes realidades experimentais com os mesmos valores de parâmetros.

- Avaliar o efeito das correlações buscando identificar se a fonte da correlação é proveniente do mal planejamento dos experimentos, má formulação dos modelos ou da não linearidade dos parâmetros.
- Modificação na estrutura paramétrica dos modelos de curto alcance, buscando-se a não utilização da estrutura exponencial nos parâmetros para redução da correlação paramétrica.

Referências Bibliográficas

- [1] SCHWAAB, M., PINTO, J. C. *Análise de Dados Experimentais - Volume I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, v. 1. e-papers, 2007.
- [2] MACEDO, E. A., SKOVBORG, P., RASMUSSEN, P. “Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures”, *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 4, pp. 875–882, 1990.
- [3] SANDER, B., FREDENSLUND, A., RASMUSSEN, P. “Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation”, *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 5, pp. 1171–1183, 1986.
- [4] PESSOA, F. L. P., *Equilíbrio de Fases de Sistemas com Eletrólitos: Modelagem Termodinâmica*. Monografia de Concurso para Professor Titular, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
- [5] SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007.
- [6] PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., DE AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamic of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice-Hall, 1999.
- [7] WILSON, G. M. “Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, n. 2, pp. 127–130, 1964.
- [8] RENON, H., PRAUSNITZ, J. M. “Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures”, *AIChE Journal*, v. 14, pp. 135–144, 1968.
- [9] RENON, H., PRAUSNITZ, J. M. “Derivation of the three-parameter Wilson equation for the excess Gibbs energy of liquid mixtures”, *AIChE Journal*, v. 15, pp. 785–, 1969.

- [10] ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M. “Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems”, *AIChE Journal*, v. 21, n. 1, pp. 116–128, 1975.
- [11] PILLA, L. *Físico-Química 2*. 1 ed. Rio de Janeiro, LTC, 1980.
- [12] KHOSHKBARCHI, M. K., VERA, J. H. “Measurement and correlation of ion activity in aqueous single electrolyte solutions”, *AIChE Journal*, v. 42, n. 1, pp. 249–258, 1996.
- [13] FELDBERG, S. W. “On the dilemma of the use of the electroneutrality constraint in electrochemical calculations”, *Electrochemistry Communications*, v. 2, n. 7, pp. 453 – 456, 2000.
- [14] ROBINSON, R. A., STOKES, R. H. *Electrolyte Solutions*. Butterworths, 1965.
- [15] DA PAIXÃO LOPES DOS SANTOS, J. *Equilíbrio de Fases de Mistura Polares e Iônicas via Equação de Estado Baseada em Modelo de Rede*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [16] CRUZ, J. L., RENON, H. “A New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the Whole Range of Concentration”, *AIChE Journal*, v. 24, n. 5, pp. 817–830, 1978.
- [17] CHEN, C., BRITT, H. I., BOSTON, J. F., et al. “Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems”, *AIChE Journal*, v. 28, n. 4, pp. 588–596, 1982.
- [18] PITZER, K. S. “Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 102, pp. 2902–2906, 1980.
- [19] CARDOSO, M. J. E. M., O’CONNELL, J. P. “Activity Coefficients in Mixed Electrolyte Solutions”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 33, pp. 315–326, 1987.
- [20] KIKIC, I., FERMEGLIA, M., RASMUSSEN, P. “UNIFAC Prediction of Vapor–liquid Equilibria in Mixed Solvent-Salt Systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 46, n. 11, pp. 2775–2780, 1991.
- [21] ZERRES, H., PRAUSNITZ, J. M. “Thermodynamics of Phase Equilibria in Aqueous-Organic Systems with Salt”, *AIChE Journal*, v. 40, pp. 676–691, 1994.

- [22] ILIUTA, M. C., THOMSEN, K., RASMUSSEN, P. “Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapour–liquid–solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part A. Methanol–water–salt systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 55, pp. 2673–2686, 2000.
- [23] THOMSEN, K., ILIUTA, M. C., RASMUSSEN, P. “Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor–liquid–liquid–solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)–water–salt systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 59, pp. 3631–3647, 2004.
- [24] ANDERKO, A., WANG, P., RAFAL, M. “Electrolyte solutions: from thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 194-197, pp. 123–142, 2002.
- [25] WANG, P., ANDERKO, A., YOUNG, R. D. “A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 203, pp. 141–176, 2002.
- [26] WANG, P., SPRINGER, R. D., ANDERKO, A., et al. “Modeling phase equilibria and speciation in mixed-solvent electrolyte systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 223-224, pp. 11–17, 2004.
- [27] WANG, P., ANDERKO, A., SPRINGER, R. D., et al. “Modeling phase equilibria and speciation in mixed-solvent electrolyte systems: II. Liquid-liquid equilibria and properties of associating electrolyte solutions”, *Journal of Molecular Liquids*, v. 125, pp. 37–44, 2006.
- [28] PAZUKI, G. R., ROHANI, A. A. “A New Model for the activity coefficients of individual ions in aqueous electrolyte solutions”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 242, pp. 65–71, 2006.
- [29] LIN, C. I., LEE, L. S. “A two-ionic-parameter approach for ion activity coefficients of aqueous electrolyte solutions.” *Fluid Phase Equilibria*, v. 205, pp. 69–88, 2003.
- [30] HUANG, J., LI, J., , et al. “Prediction of Solubilities of salts, osmotic coefficients and vapor-liquid equilibria for single and mixed solvent electrolyte systems using the LIQUAC model”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 275, pp. 8–20, 2009.
- [31] LI, J., POLKA, H.-M., GMEHLING, J. “A gE model for single and mixed solvent electrolyte systems : 1. Model and results for strong electrolytes”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 162, pp. 97–113, 1999.

- [32] LIN, Y., KATE, A. T., MOOIJER, M., et al. “Comparison of activity coefficient models for electrolyte systems”, *AIChE Journal*, v. 56, pp. –, 2010.
- [33] SCHWAAB, M. *Desenvolvimento e implementação de novas técnicas de estimação de parâmetros e planejamento*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- [34] ALBERTON, A. L. *Estimação de parâmetros e planejamento de experimentos: estudo de incertezas e funções de informação*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [35] SCHWAAB, M., BISCAIA JR., E., MONTEIRO, J., et al. “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 1542–1552, 2008.
- [36] COLEMAN, T., LI, Y. “On the Convergence of Reflective Newton Methods for Large-Scale Nonlinear Minimization Subject to Bounds”, *Mathematical Programming*, v. 67, n. 2, pp. 189–224, 1994.
- [37] COLEMAN, T., LI, Y. “An Interior, Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds”, *SIAM Journal on Optimization*, v. 6, pp. 418–445, 1996.
- [38] LOBO, V. M. M., QUARESMA, J. L. *Electrolyte Solutions: Literature Data on Thermodynamic and Transport Properties*, v. 2. Coimbra Editora, 1981.
- [39] LOBO, V. M. M. *Electrolyte Solutions: Literature Data on Thermodynamic and Transport Properties*, v. 1. Coimbra Editora, 1984.
- [40] SECCHI, A. R., CARDOZO, N. S. M., NETO, E. A., et al. “An algorithm for automatic selection and estimation of model parameters”, *International Symposium on Advanced Control of Chemical Processes*, 2006.

Apêndice A

O modelo de Debye-Hückel

A lei de Poisson é derivada da eletrostática e sua formulação é dada pela equação A.1

$$\nabla^2\psi = f \quad (\text{A.1})$$

onde ψ é o potencial elétrico, ∇^2 é o operador Laplaciano e f é uma função de densidade.

Debye e Hückel construíram a teoria tomando a densidade de carga elétrica excendente em um dado ponto da atmosfera iônica como:

$$\rho = n_+z_+e + n_-z_-e = \sum_i n_i z_i e \quad (\text{A.2})$$

onde ρ é a densidade de carga, e é a carga do elétron.

Substituindo a equação A.2 na equação A.1 em coordenadas polares:

$$\nabla^2\psi = -\frac{4\pi}{\varepsilon_r\varepsilon_0}\rho \quad (\text{A.3})$$

onde ε_0 é permissividade no vácuo e ε_r é a constante dielétrica do meio que é considerado como um contínuo.

Assumindo uma distribuição simétrica em torno do íon central, assim ψ e ρ só dependem da distância radial r . Pode-se, então, reescrever a equação A.3 como:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon_r\varepsilon_0}\rho \quad (\text{A.4})$$

Para integrar a equação A.4, faz-se necessário encontrar outra relação entre as variáveis ψ e ρ . Admitiu-se que a distribuição iônica seria representada pela distri-

buição de Boltzmann, de tal maneira que:

$$n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (\text{A.5})$$

onde k é a constante de Boltzmann, n_i é a concentração de íons que possuem uma energia potencial igual a $z_i e \psi$ e n_i^0 é a concentração de íons na região onde o potencial é nulo.

Substituindo a equação A.5 na equação A.2, obtêm-se:

$$\rho = \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (\text{A.6})$$

Dada a dificuldade de resolução deste sistema algébrico-diferencial, considerou-se, então, que a energia potencial dos íons é muito menor do que a energia térmica, o que equivale a admitir que estas espécies estão muito afastadas umas das outras [11]. Assim, é possível expandir em série a parte exponencial da equação A.6, truncando no segundo termo, sendo obtida a equação A.7:

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_i n_i^0 z_i e \left(1 - \frac{z_i e \psi}{kT} + \dots\right) \\ \rho &= e \sum_i n_i^0 z_i - \frac{e^2 \psi}{kT} \sum_i n_i^0 z_i^2 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

A primeira parcela da equação A.7 é nula, visto que a parcela refere-se ao *bulk* e nesta região a eletroneutralidade deve ser respeitada, chegando-se a:

$$\rho = -\frac{e^2 \psi}{kT} \sum_i n_i^0 z_i^2 \quad (\text{A.8})$$

A fim de tornar a equação A.8 mais simples, precisamos relacionar o termo do somatório com a força iônica. Para tanto é necessário converter a concentração de íons para *mols/L*.

$$n_i^0 = \frac{c_i N_{av}}{1000}$$

onde N_{av} é o número de Avogadro e c_i é a concentração do íon i em *mol/L*. Como a solução foi admitida como diluída, a concentração pode ser expressa como :

$$c_i = m_i \rho_0 \quad (\text{A.9})$$

onde m_i é a molalidade e ρ_0 é a densidade do solvente.

Obtendo-se a expressão A.10:

$$\sum_i n_i^0 z_i^2 = \frac{2\rho_0 N_{av}}{1000} \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{A.10})$$

A densidade então pode ser escrita relacionando as equações A.8 e A.10:

$$\rho = -\frac{e^2 \psi}{kT} \frac{2N_{av} \rho_0 I}{1000} \quad (\text{A.11})$$

Introduzindo a equação A.11 na equação A.3 chega-se a:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \frac{8\pi e^2 N_{av} \rho_0 I}{1000 \varepsilon_r \varepsilon_0 kT} \psi \quad (\text{A.12})$$

As grandezas à direita da equação A.11 podem ser agrupadas em um parâmetro:

$$\kappa^2 = \frac{8\pi e^2 N_{av}^2 \rho_0 I}{1000 \varepsilon_r \varepsilon_0 RT} \quad (\text{A.13})$$

Note que k foi substituído por R/N_{av} .

A equação A.12 precisa então ser integrada. Fazendo $\psi = \mu/r$, obtêm-se:

$$\frac{d^2 \mu}{dr^2} = \kappa^2 \mu \quad (\text{A.14})$$

cuja solução é dada por:

$$\mu = Ae^{-\kappa r} + Be^{\kappa r} \quad (\text{A.15})$$

ou

$$\psi = A \frac{e^{-\kappa r}}{r} + B \frac{e^{\kappa r}}{r} \quad (\text{A.16})$$

onde A e B são constantes de integração a serem determinadas pelas condições de contorno.

Quando $r \rightarrow \infty$, $\psi = 0$ e as duas parcelas da equação A.16 devem ser nulas. Assim conclui-se que $B = 0$ já que $\lim_{r \rightarrow \infty} e^{\kappa r}/r \neq 0$.

Faz-se necessário, então, verificar o valor de A . Considere que a solução apresenta concentração nula do eletrólito. Assim, $\kappa = 0$ e o potencial a uma distância r é dado apenas pelo íon central:

$$\psi = \frac{z_i e}{\varepsilon_r \varepsilon_0 r} = \frac{A}{r} \Rightarrow A = \frac{z_i e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (\text{A.17})$$

Portanto:

$$\psi = \frac{z_i e}{\varepsilon_r \varepsilon_0 r} \exp(-\kappa r) \quad (\text{A.18})$$

Expandindo o fator exponencial até o segundo termo:

$$\psi = \frac{z_i e}{\varepsilon_r \varepsilon_0 r} (1 - \kappa r) = \frac{z_i e}{\varepsilon_r \varepsilon_0 r} - \frac{z_i e \kappa}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (\text{A.19})$$

Cabe ressaltar que o primeiro termo é simplesmente o potencial do íon central na ausência de outros íons e o segundo termo é o potencial devido aos outros íons.

Com o potencial elétrico devidamente calculado, é preciso calcular o trabalho de carregar um íon. Considere uma solução eletrolítica diluída. o potencial químico pode ser dado pela equação 2.31. Se os íons perdessem a carga, o soluto iria obedecer à Lei de Henry e o potencial químico seria dado por [11]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i \quad (\text{A.20})$$

Conclui-se que $RT \ln \gamma_i$ mede a diferença do potencial químico de uma solução diluída ao se atribuir carga elétrica aos soluto i . Sendo Q a carga total que o soluto i adquire no processo de carregamento e $Q = z_i e$. Para calcular o trabalho w_i de carregar este íon, mantendo-se a carga da atmosfera iônica, deve-se integrar a equação A.21

$$w_i = \int_0^Q \psi_a dQ \quad (\text{A.21})$$

$$w_i = - \int_0^Q \frac{Q \kappa}{\varepsilon_r \varepsilon_0} dQ$$

$$w_i = - \frac{(z_i e)^2 \kappa}{2 \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (\text{A.22})$$

Multiplicando a equação A.22 pelo número de Avogadro, obtem-se o trabalho necessário para carregar um mol de íons. Ou seja:

$$RT \ln \gamma_i = - \frac{N_{av} (z_i e)^2 \kappa}{2 \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (\text{A.23})$$

Que é válida para qualquer espécie iônica. Portanto, o coeficiente de atividade de uma espécie iônica i qualquer é dado por:

$$\ln \gamma_i = - \left[(2\pi N_{av} \rho_0)^{1/2} \left(\frac{e^2 N_{av}}{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT} \right)^{3/2} \right] z_i^2 \sqrt{I} \quad (\text{A.24})$$

Esta lei é chamada de Lei Limite de Debye.

Apêndice B

As Rotinas Utilizadas

B.1 Programa Principal

```
function [chi,limits,graf,EXITFLAG] = estima(fun,abordagem,sal,...
problem,tam,PARAMETRO,diret,Lb,Ub,ajuda)
%
%
% 1 - Verificações Iniciais
% Definindo as variáveis globais
global molal T coef_atv sigma_coef dielec dm z ni M r q Np Nv Nm Nc...
xc escala fun_calcula parametro

escala = 1e6; Nv = tam;
rand('seed', (sum(clock.*100./2010)+det(clock*rand(6,1)))*rand);

if nargin < 7 || isempty(diret);
cwd = pwd;
cd ..
diret.local = pwd; % Local Work Directory
diret.sal = [pwd,'/Sais']; % Diretório dos dados do sal
diret.prog = cwd;
cd(cwd)
end

if nargin < 8 || isempty(Lb);
Lb = -5e6*ones(tam,1);
end

if nargin < 9 || isempty(Ub);
Ub = 5e6*ones(tam,1);
end

if nargin < 10 || isempty(ajuda);
ajuda = 0;
```

end

```
% 2 - Coletando os dados do sal
cd(diret.sal)
[molal,T,coef_atv,sigma_coef,dm,M,z,r,q,Nc,Np,ni,dielec]=feval(sal);
cd(diret.prog)
Lb = Lb/escala;
Ub = Ub/escala;
% 3 - Calculando a fração molar a partir da molalidade
xe_total = molal*sum(ni(2:3)) + 1000/M(1);
xc = (1000/M(1))./xe_total;
xc(:,2) = molal.*ni(2)./xe_total;
xc(:,3) = molal.*ni(3)./xe_total;

% 4 - Estimação
% 4.1 - Parâmetros de otimização
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
estim.niter = [100;100;100];
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Estocástico
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
estim.est.nome = 'swarm_cp_mod'; %nome do otimizador estocástico
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

switch estim.est.nome

case {'swarm_cp', 'swarm_cp_mod'}
estim.est.str = ['(estim.est.fun,x0(:,i),[],ones(size(Lb)),Lb,',...
'Ub,[],nger(problem),npar(problem));']; %input's do otimizador

estim.est.res = ' [xo(:,i),Ot(:,i),nt(:,1),p(:, :, :, i),y(:, :, i)]';
estim.est.fun = 'FOBJ';%nome da função objetivo
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
nger = [100;100;500]; %número de gerações
npar = [100;100;100]; %número de passaros
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

case 'buscarndb'
estim.est.str = ['(estim.est.fun,x0(:,i),0,1,npar,Lb,Ub,[],tol,',...
'nger,max([abs(Lb),abs(Ub)]));'];%input's do otimizador
estim.est.res = ' [xo(:,i),Ot(:,i),nt(:,i),Tout]';%respostas
estim.est.fun = 'FOBJ';%nome da função objetivo
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
tol = 1e-3; % tolerância
nger= 1000; %número de gerações
npar = 20;%número de partículas
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
end
```

```
% Determinístico
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
estim.det.nome = 'lsqnonlin'; %nome do otimizador estocástico
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
switch estim.det.nome
```

```
case 'lsqnonlin'
```

```
estim.det.str = '(estim.det.fun,xo(:,i),Lb,Ub,op)'; %input's
```

```
estim.det.res = '[xd(:,i), Otd(:,i)]'; %respostas
```

```
estim.det.fun= @lsq; %nome da função objetivo
```

```
op = optimset('MaxFunEvals',8e5,'display','iter','MaxIter',500,...
```

```
'TolX', 1e-8, 'TolFun', 1e-8);
```

```
case 'fmincon'
```

```
estim.det.str = '(estim.det.fun,xo(:,i),[],[],[],[],Lb,Ub,[],op)';
```

```
estim.det.res = '[ [xd(:,i),Otd(:,i),EXITFLAG,OUTPUT,...
```

```
'LAMBDA(:, :, i),GRAD(:, :, i),HESSIAN(:, :, i)] ]'; %respostas
```

```
estim.det.fun = 'FOBJ'; %nome da função objetivo
```

```
op = optimset('MaxFunEvals',8e5,'display','iter','TolFun',1e-6,...
```

```
'TolX',1e-6);
```

```
end
```

```
% 4.2 - Definindo a Abordagem
```

```
if strcmp(fun(1).model,'uniquac_ae')
```

```
if abordagem == 1
```

```
fun_calcula = @calc_coef_sim;
```

```
elseif abordagem == 2
```

```
fun_calcula = @calc_coef_assim;
```

```
end
```

```
else
```

```
fun_calcula = @calc_coef_assim;
```

```
end
```

```
% 4.3 - Pré-definindo o tamanho das respostas
```

```
x0 = zeros(Nv,estim.niter(problem));
```

```
xo = zeros(size(x0));
```

```
Ot = inf*ones(1,length(x0));
```

```
p = zeros(Nv,npar(problem),nger(problem)+1,estim.niter(problem));
```

```
y = inf*ones(npar(problem),nger(problem)+1,estim.niter(problem));
```

```
xd = zeros(size(x0));
```

```
Otd = inf*ones(1,length(x0));
```

```

% 4.4 - Loops de otimização
switch problem
case 1
for i=1:Nv,x0(i,:)=((Ub(i)-Lb(i)).*rand(1,estim.niter(problem))...
+ Lb(i))/1e5;end

otherwise
for i=1:Nv,x0(i,:)=((Ub(i)-Lb(i)).*rand(1,estim.niter(problem))...
+ Lb(i));end
end

op1 = optimset('MaxFunEvals',8e5,'display','iter','MaxIter',5,...
'TolX',1e-8,'TolFun',1e-1);
if problem ==3 && ajuda
for i = 1:estim.niter(problem)
[x0(:,i)]=lsqnonlin(@lsq,x0(:,i),Lb,Ub,op1);
end
end

tic
for i = 1:estim.niter(problem)

% Estocástico
eval([estim.est.res,' = ',estim.est.nome,estim.est.str])
% Determinístico
eval([estim.det.res,' = ',estim.det.nome,estim.det.str])
% Mudando a semente do gerador de números aleatórios
rand('seed',(sum(clock.*100./2010)+det(clock*rand(6,1)))...
*rand);

end
toc
% 5 - Recuperação dos resultados
% Pontos obtidos nas estimações estocásticas
up = p*escala;

% Pontos obtidos nas estimações determinísticas
u = xd.*escala;

% Obtendo o melhor ponto
[minimo, pos] = min(Otd);
u_ot = define_mat(u(:,pos),parametro,fun);

% 6 - Coletando os dados do relatório resultados parciais
% Limite do chi2
chi.lim.tchi = chi2inv(.975,Np-Nv)+chi2inv(.975,Nv);

```

```

if chi.lim.tchi>minimo;
EXITFLAG = 'sucesso';
else
EXITFLAG = 'falha';
end

% Coletando pontos válidos dos resultados determinísticos
chi.det.pos = find(Otd<chi.lim.tchi);
chi.det.n = length(chi.det.pos);
chi.det.pontos = u(:,chi.det.pos);
chi.det.otimos = Otd(chi.det.pos);

% Coletando pontos válidos dos resultados estocásticos
if ~isempty(up)
Y = y(:);
P = up(:, :);
chi.est.pos = find(Y<chi.lim.tchi);
chi.est.n = length(chi.est.pos);
chi.est.pontos = P(:,chi.est.pos);
chi.est.otimos = Y(chi.est.pos);
end

% Definindo os limites
if ~(isempty(chi.det.pontos)&&isempty(chi.est.pontos))

chi.lim.Lb = zeros(size(Lb));
chi.lim.Ub = zeros(size(Ub));

for i = 1:Nv
chi.lim.Lb(i) = min([min(chi.est.pontos(i, :)) ...
    min(chi.det.pontos(i, :))]);
chi.lim.Ub(i) = max([max(chi.est.pontos(i, :)) ...
    max(chi.det.pontos(i, :))]);
end

else

chi.lim.Lb = Lb*escala;
chi.lim.Ub = Ub*escala;

end

%     chi.lim.Lb = Lb*escala;
%     chi.lim.Ub = Ub*escala;
limits = [chi.lim.Lb chi.lim.Ub];

% Dados para o grafico

```

```

graf.dados = molal;
graf.sigma = sigma_coef;
graf.coef_atv = coef_atv;

graf.molal = linspace(molal(1),molal(end),1001)';
graf.T = T(1)*ones(1001,1);
graf.xe_total = graf.molal*sum(ni(2:3)) + 1000/M(1);
graf.xc(:,1) = (1000/M(1))./graf.xe_total;
graf.xc(:,2) = graf.molal.*ni(2)./graf.xe_total;
graf.xc(:,3) = graf.molal.*ni(3)./graf.xe_total;

[graf.coef_cal] = feval(fun_calcula,fun,u_ot,graf.molal,...
graf.T,ni,M,r,q,graf.xc,dielec,dm,z);

% FUNÇÕES
function Fobj = FOBJ(param)
global coef_atv sigma_coef fun escala molal T ni M r q...
xc dielec dm z Np fun_calcula parametro

u = param*escala;
u_ot =define_mat(u,parametro,fun);

coef_cal = feval(fun_calcula,fun,u_ot,molal,T,ni,M,r,q,xc,...
dielec,dm,z);

Fobj = (coef_cal(:,2) - coef_atv)'*diag(1./sigma_coef.^2)*...
(coef_cal(:,2) - coef_atv);

if isnan(Fobj)
Fobj = 1e100;
end

function Fobj = lsq(param)
global coef_atv sigma_coef fun escala molal T ni M r q xc ...
dielec dm z Np fun_calcula parametro

u = param*escala;
u_ot =define_mat(u,parametro,fun);

coef_cal = feval(fun_calcula,fun,u_ot,molal,T,ni,M,r,q,...
xc,dielec,dm,z);

Fobj = (coef_cal(:,2) - coef_atv)./sigma_coef;

if isnan(Fobj'*Fobj) || isinf(Fobj'*Fobj)
Fobj = sqrt(1e100*ones(size(Fobj)))./Np;

```

end

```
function [ae, Tou]=uniquac_ae (NC, x, T, r, q, Toua, Toub, U, Z)
% This function get the activity coefficient of liquid which
% can be formulated by the model of uniquac.
% ae=uniquac_ae (NC, x, T, q, r, Toua, Toub, U, Z) get the activity
% coefficient of liquid .
%
% The arguments to the function are
% NC: the number of components in the liquid
% x: a vector ,whose element is the mole fraction of component
% in the liquid. the value of sum(x,1) must be 1.
% T:the temperature of the system
% r:the relative number of segments per molecule,
% volume parameter
% q:the relative surface area of the molecule,
% surface parameter.
% Toua and Toub: are used to compute the parameter of Tou,
% Tou=Toua+Toub*T;
% U: are used to compute the parameter of Tou,
% Tou(j,i)=exp((U(j,i)-U(i,i))/RT ) ;
% Z= lattice coordination number set equal to 10;
%there are some important intermedia variables,such v,s,Tou
%v is segment fraction ,v=(x.*r)/sum(x.*r,1);
%s is area fraction ,s=(x.*q)/sum(x.*q,1);
%Tou(j,i)=exp((U(j,i)-U(i,i))/RT ) ;
%or Tou(i,j)=Toua(i,j)+Toub(i,j)*T;
%
%you can get more information about the model of uniquac from
%"Abrams,DS.,and J.M.Prausnitz,AIChE J.,21,116-128(1975)"
% or other papers and books.
%
% programmers:oiltowater
% It comply with the GPL2.0
% Copyright 2005 oiltowater;

%2 compute
% 2.1 compute the value of v
%     v=(x.*r)/sum(x.*r,1);
v = x.*r/(x'*r);
% 2.2 compute the value of s
%     s=(x.*q)/sum(x.*q,1);
s = x.*q/(x'*q);

%2.3 compute the value of Tou

% if isempty(U), Tou=exp(-Toua/(T))+Toub*T;
```

```

% else
%     Tou = inf*ones(NC);
%     for i=1:NC
%         for j=1:NC
%             Tou(j,i)=exp(-(U(j,i)-U(i,i))/T);
%             %???check the formulation
%         end
%     end
% end
Tou = exp(-U/T);

% the default value Z is 10;
if isempty(Z),
Z=10;
end
%2.4 compute the value of l.
l=Z/2*(r-q)-(r-1);
% 2.5compute the part of activity efficient ,combinatorial ae.
ae_com=log(v./x)+Z/2*q.*log(s./v)+l-(v./x)*(x'*1);

% 2.6compute the part of activity efficient ,residual ae.

% for i=1:NC
%     ae_res1(i,1)=(s'*Tou(:,i));
% end
ae_res1=(s'*Tou)';

% for i=1:NC
%     temp=0;
%     for j=1:NC
%         temp=temp+s(j,1)*Tou(i,j)/(s'*Tou(:,j));
%     end
%     ae_res2(i,1)=temp;
% end

% [Tou(1,:)./(s'*Tou); Tou(2,:)./(s'*Tou);Tou(3,:)./(s'*Tou)]
temp = zeros(NC);
div = s'*Tou;
for i = 1:NC
temp(i,:) = Tou(i,:)./div;
end

ae_res2 = (s'*temp')';

ae_res=q.*(1-log(ae_res1)-ae_res2);
ae=exp(ae_com+ae_res);

```

```

function gama = MDH(molal,z,dielec,T,dm,M,ni)

% Parametros:
% Na = 6.02e23; % Número de Avogadro
% e0 = 8.85419e-12; % Permissividade no vácuo
% e = 1.60218e-19; %carga do elétron
% R = 8.314;
log_gama = [-inf;-inf;-inf];
A = 1.327757e5*sqrt(dm/(dielec*T)^3);
B = 6.359696*sqrt(dm/(dielec*T));

I = sum(z(2:3).^2.*molal.*ni(2:3))/2;

x = B*sqrt(I);

g1 = 1 + x - 1/(1+x) - 2*log(x+1);

log_gama(1) = (2*A/(B*B*B))*g1;
log_gama(2:3) = -A.*z(2:3).^2*sqrt(I)/(1 + B*sqrt(I));

gama = exp(log_gama);

function gama = NRTL_elec(x,T,z,tou)

% Curto alcance
% tou(1) = m,ca; tou(2) = ca,m;
ln_gama_c = ones(3,1);

alpha = .2;

Tou = tou;%/T;
G = exp(-alpha*Tou);
G(3) = G(2);

x_im = x.*G/(x'*G);

ln_gama_c(1) = (x_im(2)+x_im(3))*Tou(2) + ...
abs(z(2))*x(2)*G(1)*Tou(1)*x(3)/((x(2) + G(1)*x(1))*x(2)+ ...
G(1)*x(1))+abs(z(3))*x(3)*G(1)*Tou(1)*x(2)/((x(3) + G(1)*x(1))*...
(x(3) + G(1)*x(1)))-(x(2)+x(3))*x(1)*G(2)*Tou(2)/((x(2)+x(3))*...
G(2)+x(1))*((x(2)+x(3))*G(2)+x(1));

ln_gama_c(2) = x(1)*x(1)*Tou(2)*G(2)./(((x(2)+x(3))*G(2)+x(1))*...
((x(2)+x(3))*G(2)+x(1)))- abs(z(3))*x(3)*Tou(1)*x(1)*G(1)/...
((x(2)+x(1)*G(1))*x(2)+x(1)*G(1)) + abs(z(2))*x(1)*Tou(1)*...
G(1)/(x(2)+x(1)*G(1))-abs(z(2))*Tou(1) - G(2)*Tou(2);

```

```

ln_gama_c(3) = x(1)*x(1)*Tou(2)*G(2)./(((x(2)+x(3))*G(2)+x(1))*...
((x(2)+x(3))*G(2)+x(1))-abs(z(2))*x(2)*Tou(1)*x(1)*G(1)/...
((x(3)+x(1)*G(1))*(x(2)+x(1)*G(1)))+abs(z(2))*x(1)*Tou(1)*...
G(1)/(x(2)+x(1)*G(1))-abs(z(3))*Tou(1)-G(2)*Tou(2);

% Longo alcance
ro = 14.9;
T0 = 273.15;
A = -61.44534*exp((T-T0)/T0)+2.864468*(exp((T-T0)/T0))*...
(exp((T-T0)/T0))+183.5379*log(T/T0)-.6820223*(T-T0)+...
.0007875695*(T*T-T0*T0)+58.95788*(T0/T);
I = .5*(z.*z)';

ln_gama_l = -sqrt(1000/18)*A*((2*z.*z/ro)*log(1+ro*sqrt(I))+...
(z.*z*sqrt(I)-2*sqrt(I*I*I))/(1+ro*sqrt(I)));

gama = exp(ln_gama_c+ln_gama_l);

function [xo,Ot,nS,pontos,y_pontos]=swarm_cp_mod(S,x0,ip,isb,...
Lb,Ub,R,nger,npas,problem,c1,c2,w)
% Hard constrained global optimization using SWARM.
%
% [xo,Ot,nS]=swarm(S,x0,ip,isb,Lb,Ub,R,nger,npas,problem,c1,c2)
%
% S: objective function
% x0: initial point
% ip: (0): no plot (default), (>0) plot figure ip with pause, (<0)
% plot figure ip
% isb: isb(i)=1 is i-th variable is bounded, otherwise isb(i)=0
% (default = 0)
% Lb, Ub: lower and upper bound vectors (default = x0*(1+/-2)
% for plot if isb(i)=0)
% R: axis vector of the hyperellipse centered in x0
% default = max(0.1*abs(x0+~x0),1)
% nger: number of generations or flights (default = 50)
% npas: number of birds (default = 10)
% problem: (-1): minimum (default), (1): maximum
% c1: local search parameter (default = 1)
% c2: global search parameter (default = 1)
% xo: optimal point
% Ot: optimal values of S
% nS: number of objective function evaluations
% p = matrix of best position of each bird
%
% Revision: 1.0 Date: 2002/09/15 23:10:05

```

```
% Author: Esly Ferreira da Costa Junior (versao FORTRAN,10/2001)
% MATLAB version: Argimiro R. Secchi (arge@enq.ufrgs.br)
```

```
if nargin < 2,
error('swarm requires two input arguments');
end
```

```
x0=x0(:);
n=size(x0,1);
```

```
if nargin < 3 || isempty(ip),
%   ip=0;
end
```

```
if nargin < 4 || isempty(isb),
isb=zeros(n,1);
end
```

```
if nargin < 5 || isempty(Lb),
Lb=-x0-~x0;
end
```

```
if nargin < 6 || isempty(Ub),
Ub=2*x0+~x0;
end
```

```
if nargin < 7 || isempty(R),
%   R=max(0.1*abs(x0+~x0),1);
end
```

```
if nargin < 8 || isempty(nger),
nger=50;
end
```

```
if nargin < 9 || isempty(npas),
npas=10;
end
```

```
if nargin < 10 || isempty(problem),
problem=-1;
end
```

```
if nargin < 11 || isempty(c1),
c1=1.5;
end
```

```
if nargin < 12 || isempty(c2),
c2=1.5;
end
```

```
if nargin < 13 || isempty(w),
w=0.75;
end
```

```
end

% Local variables:
%   ipg = index of best position
%   tw  = inertial factor reduction rate
```

```

% p = matrix of best position of each bird
% v = bird velocity matrix
% x = bird location matrix
% w = inertial factor
y = inf*ones(npas,1);
y_pontos = -inf*ones(npas,ngert+1);
% initialization
% R=abs(R(:));
Lb=Lb(:);
Ub=Ub(:);
% w=0.5;
tw=(w-4e-3)/ngert;
Ot=feval(S,x0)*problem;
y(1)=Ot;
p=zeros(n,npas);
v=zeros(n,npas);
x=zeros(n,npas);
pontos = zeros(n,npas,ngert+1);

del=Ub-Lb;

for j=1:npas,
x(:,j)=Lb+rand(n,1).*del;
v(:,j)=0.1*rand(n,1).*del;
p(:,j)=x(:,j);
end

x(:,1)=x0;
pontos(:, :, 1) = x;
p(:,1)=x0;
nS=1;
ipg=1;

for j=2:npas,
y(j)=feval(S,x(:,j))*problem;
nS=nS+1;

if y(j) > Ot,
Ot=y(j);
ipg=j;
end
end
y_pontos(:,1) = y;

% if ip & n == 2,
% plot([x(1,ipg) x0(1)], [x(2,ipg) x0(2)], 'r');
% if ip > 0,

```

```

%      disp('Pause: hit any key to continue...'); pause;
%      end
%      end

xo=p(:, ipg);
cont = 0;
otimo = 0;

for ig=1:nger,
rnd1=ones(n,1)*rand(1,npas);
rnd2=ones(n,1)*rand(1,npas);
v=w*v+c1*rnd1.*(p-x)+c2*rnd2.*(p(:, ipg)*ones(1,npas)-x);
x=x+v;

for i=1:n,
if isb(i),
j=find(x(i,:) > Ub(i));
if ~isempty(j),
x(i,j)=Ub(i);
v(i,j)=0;
end

j=find(x(i,:) < Lb(i));
if ~isempty(j),
x(i,j)=Lb(i);
v(i,j)=0;
end
end
end

for j=1:npas,
val=feval(S,x(:,j))*problem;
nS=nS+1;
y_pontos(j,ig+1) = val;

if val > y(j),
y(j)=val;
p(:,j)=x(:,j);

if val > Ot,
Ot=val;
ipg=j;
end
end
end
pontos(:, :, ig+1) = x;

```

```

%     if ip & n == 2,
%         plot([x(1,ipg) xo(1)], [x(2,ipg) xo(2)], 'r');
%         if ip > 0,
%             disp('Pause: hit any key to continue...'); pause;
%         end
%     end

xo=p(:,ipg);

w=w-tw;

med = mean(y);

if med <1e-4
break
end

%     if otimo < Ot
%         cont = 0;
% %         otim = Ot;
%     else
%         cont = cont+1;
%     end
%
%     if cont > 25
%         disp('Critério de parada atingido');
%         break
%     end
end

% % %     if ip & n == 2,
% % %         h2=plot(xo(1),xo(2),'r*');
% % %         legend([h1,h2], 'start point', 'optimum');
% % %     end

Ot=Ot*problem;
y = y*problem;
y_pontos = y_pontos*problem;

function [gama_calc]=calc_coef_assim(fun,u,molal,T,ni,M,r,...
    q,xc,dielec,dm,z)

Nc = length(ni);
Np = length(T);

tam = length(fun);

```

```

cor = (ni(2)^(ni(2))*ni(3)^(ni(3)))^(1/(ni(2)+ni(3)));

gama_calc = ones(Nc-1,Np);
gama = zeros(length(z),Np,tam);
gama_solv = zeros(tam,Np);
gama_elet = zeros(tam,Np);

for i = 1:tam
switch fun(i).model

case 'uniquac_ae'
model = @uniquac_ae;
gama_c = gama;
gama_ref = ones(size(gama));
for j = 1:Np
gama_c(:,j,i) = feval(model,Nc,xc(j,:)',T(j),r,q,[],[],u,10);

if j==1 || abs(T(j)-T(j-1))>1e-10
gama_ref(:,j,i)=feval(fun(i).model,Nc,[1-2e-30 1e-30 1e-30]',...
T(j),r,q,[],[],u,10);
else
gama_ref(:,j,i) = gama_ref(:,j-1,i);
end
gama(2:3,j,i) = gama_c(2:3,j,i)./gama_ref(2:3,j,i);
end

case 'MDH'
model = @MDH;
for j = 1:Np
gama(:,j,i) = feval(model,molal(j),z,dielec,T(j),dm,M,ni);
end

case 'NRTL_elec'
for j = 1:Np
gama(:,j,i) = feval(fun(i).model,xc(j,:)',T(j),z,u);
end

end

gama_solv(i,:) = gama(1,:,i);
gama_elet(i,:) = (gama(2,:,i).^ni(2).*gama(3,:,i).^ni(3)).^...
(1/sum(ni(2:3)));

if strcmp(fun(i).base,'frac')
correcao = 1./(1+.001*M(1).*molal*cor);
else
correcao = 1;

```

```

end

gama_calc(1,:) = gama_calc(1,:).*gama_solv(i,:);
gama_calc(2,:) = gama_calc(2,:).*(gama_elet(i,:).*correcao');

end

gama_calc = gama_calc';

function [gama_calc] = calc_coef_sim(fun,u,molal,T,ni,M,...
    r,q,xc,dielec,dm,z)

Nc = length(ni);
Np = length(T);

tam = length(fun);

cor = (ni(2)^(ni(2))*ni(3)^(ni(3)))^(1/(ni(2)+ni(3)));

gama_calc = ones(Nc-1,Np);
gama = zeros(length(z),Np,tam);
gama_solv = zeros(tam,Np);
gama_elet = zeros(tam,Np);

for i = 1:tam
    switch fun(i).model

    case 'uniquac_ae'
        for j = 1:Np
            gama(:,j,i) = feval(fun(i).model,Nc,xc(j,:)',T(j),r,q,...
                [],[],u,10);
        end

    case 'MDH'
        for j = 1:Np
            gama(:,j,i)=feval(fun(i).model,molal(j),z,dielec,T(j),dm,M,ni);
        end

    end

gama_solv(i,:) = gama(1,:,i);
gama_elet(i,:) =(gama(2,:,i).^ni(2).*gama(3,:,i).^ni(3)).^...
    (1/sum(ni(2:3)));

if strcmp(fun(i).base,'frac')
    correcao = 1./(1+.001*M(1).*molal*cor);
else

```

```

correcao = 1;
end

gama_calc(1,:) = gama_calc(1,:).*gama_solv(i,:);
gama_calc(2,:) = gama_calc(2,:).*(gama_elet(i,:).*correcao');

end

gama_calc = gama_calc';

function u_ot = define_mat(u,parametro,fun)

if strcmp(fun(1).model,'uniquac_ae')
if parametro == 1
u_ot = [0 u(1) u(2);
u(3) 0 u(4);
u(5) u(6) 0];

elseif parametro == 2
A = [0 1 0 -1 0 0; 0 0 1 0 0 -1;-1 1 0 0 0 0; ...
0 0 0 0 1 -1; -1 0 1 0 0 0; 0 0 0 -1 1 0];
u = A*u;
u_ot = [0 u(1) u(2);
u(3) 0 u(4);
u(5) u(6) 0];

elseif parametro == 3
a = u(5) - u(3) + u(4) - u(2) + u(1);
u_ot = [0 u(1) u(2);
u(3) 0 u(4);
u(5) a 0];

elseif parametro == 4
a = u(1) - u(2) + u(3);
u_ot = [0 -1e4 -1e4;
u(1) 0 u(2);
a u(3) 0];

elseif parametro == 5
a = u(1) - u(2) + u(3);
u_ot = [0 u(1) u(2);
a 0 1e4;
u(3) 1e4 0];

elseif parametro == 6
% a = -u(1) + u(2) + u(3);
u_ot = [0 u(1) u(2);

```

```
u(1) 0 u(3);  
u(2) u(3) 0];  
  
elseif parametro == 7  
%          a = -u(1) + u(2) + u(3);  
u_ot = [0 u(1) u(1);  
u(2) 0 u(3);  
u(2) u(3) 0];  
  
end  
else  
u_ot = u;  
end
```

B.2 Dados experimentais

B.2.1 Cloreto de Potássio

```
function [molal,T,coef_atv,sigma_coef,dm,M,z,r,q,Nc,Np,ni,dielec] = KCl2

% conjunto de dados extraido do livro "Electrolyte solutions: literature
% data on thermodynamic and transport properties" de Lobo, V. M. M.,
% volumes I e II. Todos os dados são para o sistema KCl de gamma+- em
% diferentes temperaturas.
% A variável dados tem a seguinte estrutura [Molalidade; gamma+-; em
% Temperatura];

dados = [
    % Primeira série de dados:
    % Caramazza, R. - Misura dei Coefficienti di Attività del Cloruro di
    % Potassio in Soluzione Acquosa - 1690 - Gaz.
    % Chim. Ital.. v. 90. pp. 1721
    0.05      0.813      298.15;
    0.1       0.767      298.15;
    0.2       0.716      298.15;
    0.3       0.686      298.15;
    0.5       0.649      298.15;
    1         0.604      298.15;
    1.5       0.582      298.15;
    2         0.574      298.15;
    2.5       0.57      298.15;
    3         0.569      298.15;
    3.5       0.573      298.15;
    4         0.577      298.15;
    % Segunda série de dados:
    % Lewis, G. N. e Randall, M. - Thermodynamics 2nd edition, McGraw-Hill,
    % New York - 1691
    0.0005    0.9747      298.15;
    0.001     0.9648      298.15;
    0.002     0.951      298.15;
    0.01      0.901      298.15;
    0.02      0.868      298.15;
    0.03      0.846      298.15;
    0.04      0.829      298.15;
    0.05      0.816      298.15;
    0.06      0.804      298.15;
    0.07      0.794      298.15;
    0.08      0.785      298.15;
    0.09      0.777      298.15;
    0.1       0.769      298.15;
    0.2       0.718      298.15;
```

0.3	0.687	298.15;
0.4	0.665	298.15;
0.5	0.649	298.15;
0.6	0.636	298.15;
0.7	0.626	298.15;
0.8	0.617	298.15;
0.9	0.61	298.15;
1	0.603	298.15;
1.5	0.582	298.15;
2	0.572	298.15;
3	0.568	298.15;
4	0.576	298.15;
5	0.59	298.15;

% Terceira série de dados:

% Harned, H. S. e Cook, M. A. - The Thermodynamics of aqueous potassium

% chloride solutions from electromotive force measurements - 1937 - J. Am.

% Chem. Soc., v. 59, pp 1290

0.1	0.769	298.15;
0.2	0.719	298.15;
0.3	0.688	298.15;
0.5	0.651	298.15;
0.7	0.628	298.15;
1	0.606	298.15;
1.5	0.585	298.15;
2	0.576	298.15;
2.5	0.572	298.15;
3	0.571	298.15;
3.5	0.574	298.15;
4	0.579	298.15;
0.01	0.902	298.15;
0.05	0.817	298.15;
0.1	0.77	298.15;
0.2	0.719	298.15;
0.5	0.652	298.15;
1	0.607	298.15;
2	0.578	298.15;
3	0.574	298.15;
3.5	0.576	298.15;
4	0.581	298.15;
0.05	0.818	298.15;
0.2	0.717	298.15;
0.5	0.648	298.15;
1	0.601	298.15;
1.5	0.581	298.15;
2	0.574	298.15;
2.5	0.582	298.15;
3	0.575	298.15;

3.5 0.575 298.15;

4 0.585 298.15;

% Quarta série de dados:

% Hamer, W. J. e Wu, Y.-C. - Osmotic coefficients and mean activity

% coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C - 1972 - J.

% Phys. Chem. Ref. Data - v. 1, pp. 1047.

0.001 0.965 298.15;

0.002 0.951 298.15;

0.005 0.927 298.15;

0.01 0.901 298.15;

0.02 0.869 298.15;

0.05 0.816 298.15;

0.1 0.768 298.15;

0.2 0.717 298.15;

0.3 0.687 298.15;

0.4 0.665 298.15;

0.5 0.649 298.15;

0.6 0.636 298.15;

0.7 0.626 298.15;

0.8 0.617 298.15;

0.9 0.61 298.15;

1 0.604 298.15;

1.2 0.594 298.15;

1.4 0.586 298.15;

1.6 0.58 298.15;

1.8 0.576 298.15;

2 0.573 298.15;

2.5 0.568 298.15;

3 0.568 298.15;

3.5 0.571 298.15;

4 0.576 298.15;

4.5 0.584 298.15;

4.803 0.589 298.15;

5 0.593 298.15;

% Quinta série de dados:

% Stokes, R. H. e Robinson, R. A. - Ionic hydration and activity in

% electrolyte solutions - 1948 - J. Am. Chem. Soc. - v.70, pp. 1870

0.1 0.77 298.15;

0.2 0.718 298.15;

0.3 0.688 298.15;

0.5 0.649 298.15;

0.7 0.626 298.15;

1 0.604 298.15;

1.5 0.583 298.15;

2 0.573 298.15;

2.5 0.569 298.15;

3 0.569 298.15;

4	0.577	298.15;
% Sexta série de dados:		
% Robinson, R. A. e Harned, H. S. - Some aspects of the thermodynamic of		
% strong electrolyte from electromotive force and vapor pressure		
% measurements - 1941 - Chem. Rev., v. 28, pp. 419		
0.1	0.769	298.15;
0.2	0.717	298.15;
0.3	0.687	298.15;
0.5	0.65	298.15;
0.7	0.626	298.15;
1	0.605	298.15;
1.5	0.585	298.15;
2	0.575	298.15;
2.5	0.572	298.15;
3	0.573	298.15;
3.5	0.576	298.15;
4	0.582	298.15;
4.5	0.59	298.15;
4.81	0.595	298.15;
% Sétima série de dados:		
% Harned, H. S. - The electromotive forces of univalent halides in		
% concentrated aqueous solutions - 1929 - J. Am. Chem. Soc. - v. 51, pp.		
% 416		
0.001	0.965	298.15;
0.005	0.926	298.15;
0.01	0.899	298.15;
0.05	0.815	298.15;
0.1	0.764	298.15;
0.2	0.712	298.15;
0.5	0.644	298.15;
1	0.597	298.15;
1.5	0.576	298.15;
2	0.569	298.15;
2.5	0.568	298.15;
3	0.571	298.15;
3.5	0.571	298.15;
4	0.581	298.15;
% Oitava série de dados:		
% Robinson, R. A. e Stokes, R. H. - Tables of osmotic and activity		
% coefficients of electrolytes in aqueous solutions at 25°C - 1949 -		
% Trans. Faraday Soc. v. 45, pp. 612		
0.1	0.77	298.15;
0.2	0.718	298.15;
0.3	0.688	298.15;
0.4	0.666	298.15;
0.5	0.649	298.15;
0.6	0.637	298.15;

0.7	0.626	298.15;
0.8	0.618	298.15;
0.9	0.61	298.15;
1	0.604	298.15;
1.2	0.593	298.15;
1.4	0.586	298.15;
1.6	0.58	298.15;
1.8	0.576	298.15;
2	0.573	298.15;
2.5	0.569	298.15;
3	0.569	298.15;
3.5	0.572	298.15;
4	0.577	298.15;
4.5	0.583	298.15;

% Nona série de dados:

% Harned, H. S., Akerlöf, G. - Experimentelle Untersuchungen an wässrigen
% lösungen einfacher gewöhnlicher elektrolyte - 1926 - Physik Z., v. 27,

% pp 411

.01 .902 298.15;

.1 .765 25 ;

.3 .69 298.15;

.5 .656 298.15;

1 .607 298.15;

3 .571 298.15;

% Décima série de dados:

% Shedlovsky, F. - The activity coefficients of LaCl_2 , CaCl_2 , KCl , NaCl e

% HCl in dilute aqueous solutions - 1950 - J. Am. Chem. Soc. - v. 72, pp.

% 3680

.001 .965 298.15;

.002 .9516 298.15;

.005 .927 298.15;

.01 .9015 298.15;

.02 .8694 298.15;

.05 .8164 298.15;

.10 .7692 298.15;

% Décima Primeira série de dados:

% Spencer, H. M. - The activity coefficients of potassium chloride. An

% application of extended Debye-Hückel theory to interpretation of

% freezing point measurements - 1932 J. Am. Chem. Soc., v. 54, pp. 4490

0.001 0.9663 298.15;

0.002 0.9532 298.15;

0.005 0.9289 298.15;

0.01 0.9034 298.15;

0.02 0.8715 298.15;

0.05 0.8179 298.15;

0.1 0.7712 298.15;

0.2 0.7358 298.15;

0.35	0.674	298.15;
0.5	0.6444	298.15;
0.75	0.6108	298.15;
1	0.5871	298.15;
1.5	0.5559	298.15;

% Décima Segunda série de dados:

% Robinson, R. A. e Sinclair, D. A. - The Activity Coefficients of the
% alkali chloride and of lithium iodide in aqueous solution from vapor
% pressure measurements - 1934 - J. Am. Chem. Soc., v. 36, pp. 1830

0.1	0.766	298.15;
0.2	0.715	298.15;
0.3	0.684	298.15;
0.5	0.648	298.15;
0.7	0.624	298.15;
1	0.602	298.15;
1.5	0.581	298.15;
2	0.572	298.15;
2.5	0.569	298.15;
3	0.57	298.15;
3.5	0.573	298.15;
4	0.578	298.15;
4.81	0.59	298.15;

% Décima Terceira série de dados:

% Scatchard, G. - The activities of Strong electrolytes. II - A revision
% of the activity coefficients of potassium, sodium, and lithium
% chlorides, and potassium hydroxide - 1925 - J. Am. Chem. Soc., v. 47,
% pp. 648

0.001	0.965	298.15;
0.002	0.951	298.15;
0.005	0.926	298.15;
0.01	0.899	298.15;
0.02	0.865	298.15;
0.05	0.809	298.15;
0.1	0.762	298.15;
0.2	0.715	298.15;
0.3	0.688	298.15;
0.4	0.669	298.15;
0.5	0.654	298.15;
0.6	0.642	298.15;
0.75	0.627	298.15;
1	0.605	298.15;

% Décima Quarta série de dados:

% Harned, H. S. - Activity coefficients and colligative properties of
% electrolytes - 1922 - J. Am. Chem. Soc., v. 44, pp. 252

0.03	0.851	298.15;
0.05	0.816	298.15;
0.1	0.779	298.15;

0.2	0.723	298.15;
0.3	0.695	298.15;
0.5	0.659	298.15;
0.7	0.639	298.15;
0.75	0.619	298.15;
1	0.613	298.15;
1.5	0.575	298.15;
2	0.566	298.15;
2.5	0.568	298.15;
3	0.575	298.15;
0.1	0.779	298.15;
0.3	0.687	298.15;
0.5	0.66	298.15;

% Décima Quinta série de dados:

% Lewis, G. N. e Randall, M. - The activity coefficients of strong
% eletrolytes - 1921 - J. Am. Chem. Soc., v. 43, pp. 1112

0.001	0.977	298.15;
0.005	0.946	298.15;
0.01	0.922	298.15;
0.03	0.869	298.15;
0.05	0.841	298.15;
0.1	0.796	298.15;
0.2	0.749	298.15;
0.5	0.682	298.15;
1	0.634	298.15;

% Décima Sexta série de dados:

% Arányi e Liszi - Activity coefficient of
% strong electrolytes in concentrated solutions - 1981 - Acta Chim. Acad.
% Sci. Hung. - v. 106, pp. 325

0.5	0.648	298.15;
1	0.6	298.15;
1	0.583	298.15;
2	0.572	298.15;
3	0.57	298.15;
4	0.584	298.15;

];

B.2.2 Cloreto de Sódio

```
function [molal,T,coef_atv,sigma_coef,dm,M,z,r,q,Nc,Np,ni,dielec] = NaCl
% conjunto de dados extraído do livro "Electrolyte solutions: literature
% data on thermodynamic and transport properties" de Lobo, V. M. M.,
% volumes I e II. Todos os dados são para o sistema KCl de gamma+- em
% diferentes temperaturas.
% A variável dados tem a seguinte estrutura [Molalidade; gamma+-;
% Temperatura];

dados = [
    % Primeira série de dados
    % Robinson, R.A., Stokes, R.H. - Electrolyte Solutions - 2nd Edition,
    % 1970 - Butterworths
    0.1      0.778      298.15
    0.2      0.735      298.15
    0.3      0.71       298.15
    0.4      0.693      298.15
    0.5      0.681      298.15
    0.6      0.673      298.15
    0.7      0.667      298.15
    0.8      0.662      298.15
    0.9      0.659      298.15
    1        0.657      298.15
    1.2      0.654      298.15
    1.4      0.655      298.15
    1.6      0.657      298.15
    1.8      0.662      298.15
    2        0.668      298.15
    2.5      0.688      298.15
    3        0.714      298.15
    3.5      0.746      298.15
    4        0.783      298.15
    4.5      0.826      298.15
    5        0.874      298.15
    5.5      0.928      298.15
    6        0.986      298.15
    % Segunda Série de dados
    % Caramazza, R. - Misura dei Coefficienti di Attività del Cloruro di
    % Potassio in Soluzione Acquosa - 1690 - Gaz.
    % Chim. Ital.. v. 90. pp. 1721
    0.0010   0.9650   298.1500
    0.0100   0.9010   298.1500
    0.0500   0.8230   298.1500
    0.1000   0.7740   298.1500
    0.2000   0.7290   298.1500
    0.5000   0.6760   298.1500
```

1.0000	0.6530	298.1500
1.5000	0.6530	298.1500
2.0000	0.6660	298.1500
2.5000	0.6880	298.1500
3.0000	0.7140	298.1500
3.5000	0.7480	298.1500
4.0000	0.7880	298.1500
4.5000	0.8440	298.1500
5.0000	0.9010	298.1500

% Terceira Série de dados

0.0050	0.9280	298.1500
0.0100	0.9030	298.1500
0.0200	0.8720	298.1500
0.0500	0.8210	298.1500
0.1000	0.7780	298.1500
0.2000	0.7320	298.1500
0.5000	0.6800	298.1500
1.0000	0.6560	298.1500
1.5000	0.6550	298.1500
2.0000	0.6700	298.1500

% Quarta série de dados

% Robinson, R. A. e Harned, H. S. - Some aspects of the thermodynamic of
 % strong electrolyte from electromotive force and vapor pressure
 % measurements - 1941 - Chem. Rev., v. 28, pp. 419

0.1000	0.7780	298.1500
0.2000	0.7340	298.1500
0.3000	0.7100	298.1500
0.5000	0.6820	298.1500
0.7000	0.6680	298.1500
1.0000	0.6580	298.1500
1.5000	0.6590	298.1500
2.0000	0.6710	298.1500
2.5000	0.6920	298.1500
3.0000	0.7200	298.1500
3.5000	0.7530	298.1500
4.0000	0.7920	298.1500

% Quinta série de dados

% Hamer, W. J., Wu, Y.-C.- Osmotic coefficients and mean activity
 % coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C - 1972 -
 % J. Phys. Chem. Ref. Data, v. 1, pp. 1047

0.0010	0.9650	298.1500
0.0020	0.9520	298.1500
0.0050	0.9280	298.1500
0.0100	0.9030	298.1500
0.0200	0.8720	298.1500
0.0500	0.8220	298.1500
0.1000	0.7790	298.1500

0.2000	0.7340	298.1500
0.3000	0.7090	298.1500
0.4000	0.6930	298.1500
0.5000	0.6810	298.1500
0.6000	0.6730	298.1500
0.7000	0.6670	298.1500
0.8000	0.6620	298.1500
0.9000	0.6590	298.1500
1.0000	0.6570	298.1500
1.2000	0.6550	298.1500
1.4000	0.6560	298.1500
1.6000	0.6580	298.1500
1.8000	0.6620	298.1500
2.0000	0.6680	298.1500
2.5000	0.6880	298.1500
3.0000	0.7140	298.1500
3.5000	0.7460	298.1500
4.0000	0.7830	298.1500
4.5000	0.8260	298.1500
5.0000	0.8740	298.1500
5.5000	0.9280	298.1500
6.0000	0.9860	298.1500
6.1440	1.0040	298.1500

%Sexta série de dados

%Bennetto, H.P., Spitzer, J.J.- Theory of electrolytes. Part 2 - Tests
 %of the model of polarisable spheres, with some implications for
 %structure in solutions - 1977 - J. Chem. Soc., Faraday Trans I, v. 73,
 %pp. 1066

0.0100	0.9020	298.1500
0.1000	0.7780	298.1500
0.2000	0.7320	298.1500
0.3000	0.7070	298.1500
0.5000	0.6790	298.1500
1.0000	0.6560	298.1500
1.5000	0.6560	298.1500

%Sétima série de dados

% Spitzer, J.J., Bennetto, H.P., - The route to infinite dilution -
 % 1976 - Advanced in Chemistry Series, n° 155, pp. 197

0.0010	0.9650	298.1500
0.0100	0.9020	298.1500
0.0500	0.8190	298.1500
0.1000	0.7780	298.1500
0.5000	0.6810	298.1500
1.0000	0.6570	298.1500
1.5000	0.6560	298.1500

% Oitava série de dados

%Stokes, R.H., Robinson, R.A. - Ionic hydration and activity in

%electrolyte solutions - 1948 - J. Am. Chem. Soc., v. 70, pp. 1870

0.1000	0.7780	298.1500
0.2000	0.7350	298.1500
0.3000	0.7100	298.1500
0.5000	0.6810	298.1500
0.7000	0.6670	298.1500
1.0000	0.6570	298.1500
1.5000	0.6560	298.1500
2.0000	0.6680	298.1500
2.5000	0.6880	298.1500
3.0000	0.7140	298.1500
4.0000	0.7830	298.1500
5.0000	0.8740	298.1500

% Nona série de dados

% Harned, H. S. - The electromotive forces of uni-univalent halides in concentrated aqueous solutions - 1929 - J. Am. Chem. Soc., v. 51, pp.

% 416

0.0010	0.9660	298.1500
0.0050	0.9280	298.1500
0.0100	0.9030	298.1500
0.0500	0.8210	298.1500
0.1000	0.7780	298.1500
0.2000	0.7320	298.1500
0.5000	0.6780	298.1500
1.0000	0.6560	298.1500
1.5000	0.6580	298.1500
2.0000	0.6700	298.1500
2.5000	0.6900	298.1500
3.0000	0.7140	298.1500
3.5000	0.7490	298.1500
4.0000	0.7790	298.1500

% Décima série de dados

%Harned, H.S., Åkerlöf, G. - Experimentelle Untersuchungen an wässeringen Lösungen einfacher greöhnlicher Elektrolyte - 1926 - Physik Z., v. 27,

%pp. 411

0.0100	0.9030	298.1500
0.1000	0.7780	298.1500
0.3000	0.7030	298.1500
0.5000	0.6710	298.1500
1.0000	0.6340	298.1500
3.0000	0.6890	298.1500

% Décima Primeira série de dados

% Shedlovsky, T. - The activity coefficients of LaCl_3 , CaCl_2 , KCl , NaCl e HCl in dilute aqueous solutions - 1950 - J. Am. Chem. Soc., v. 72,

% pp. 3680

0.0010	0.9651	298.1500
0.0020	0.9519	298.1500

0.0050	0.9273	298.1500
0.0100	0.9022	298.1500
0.0200	0.8707	298.1500
0.0500	0.8192	298.1500
0.1000	0.7744	298.1500

% Décima Segunda série de dados

%Brown, A. S., MacInnes, D.A. - The determination of activity coefficients from the potentials of concentration cells with transference. I. Sodium Chloride at 25°C - 1935 - J. Am. Chem. soc., v. 57, pp. 1356

0.0050	0.9283	298.1500
0.0070	0.9171	298.1500
0.0100	0.9034	298.1500
0.0200	0.8726	298.1500
0.0300	0.8513	298.1500
0.0400	0.8354	298.1500
0.0500	0.8221	298.1500
0.0600	0.8119	298.1500
0.0800	0.7940	298.1500
0.1000	0.7796	298.1500

% Décima Terceira série de dados

%Robinson, R.A., Sinclair, D.A., - The activity coefficients of the alkali chlorides and of lithium iodide in aqueous solutions from vapour pressure measurements - 1934 - J. Am. Chem. Soc., v. 36, pp. 1830

0.1000	0.7760	298.1500
0.2000	0.7310	298.1500
0.3000	0.7080	298.1500
0.5000	0.6790	298.1500
0.7000	0.6650	298.1500
1.0000	0.6550	298.1500
1.5000	0.6550	298.1500
2.0000	0.6690	298.1500
2.5000	0.6910	298.1500
3.0000	0.7160	298.1500
3.5000	0.7530	298.1500
4.0000	0.7890	298.1500

% Décima Quarta série de dados

% Harned, H. S. e Cook, M. A. - The Thermodynamics of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 40° from electromotive force measurements - 1939 - J. Am. Chem. Soc., v. 61, pp 495

0.0500	0.8210	298.1500
0.1000	0.7790	298.1500
0.2000	0.7330	298.1500
0.5000	0.6810	298.1500
1.0000	0.6580	298.1500
1.5000	0.6570	298.1500

2.0000	0.6710	298.1500
2.5000	0.6920	298.1500
3.0000	0.7200	298.1500
3.5000	0.7530	298.1500
4.0000	0.7930	298.1500

% Décima Quinta série de dados

% Scatchard, G. - The activities of strong electrolyte. II A revision of
% the activity coefficients of potassium, sodium and lithium
% chlorides, and potassium hydroxide - 1925 - J. Am. Chem. Soc., v. 47,
% pp. 648

0.0010	0.9660	298.1500
0.0020	0.9530	298.1500
0.0050	0.9280	298.1500
0.0100	0.9030	298.1500
0.0200	0.8710	298.1500
0.0500	0.8210	298.1500
0.1000	0.7780	298.1500
0.2000	0.7340	298.1500
0.5000	0.6710	298.1500
1.0000	0.6340	298.1500
2.0000	0.6450	298.1500
3.0000	0.6860	298.1500
4.0000	0.7460	298.1500
5.0000	0.8310	298.1500
5.2000	0.8520	298.1500

% Décima Sexta série de dados

% Arányi, L., Liszi, J. - Activity coefficients of strong electrolytes in
% concentrated solutions - 1981 - Acta Chim. Acad. Sci. Hung, v. 106,
% pp. 325

0.5000	0.6800	298.1500
1.0000	0.6580	298.1500
1.5000	0.6600	298.1500
2.0000	0.6750	298.1500
3.0000	0.7300	298.1500
4.0000	0.8150	298.1500

% Décima Sétima série de dados

% Neff, G.W. - Use of a modification of the Debye-Hückel equation to
% calculate activity coefficients from measured activities in
% electrolyte solutions - 1970 - Anal. Chem., v. 42, pp. 1579

0.0010	0.9650	298.1500
0.0100	0.9020	298.1500
0.0500	0.8190	298.1500
0.1000	0.7780	298.1500
0.3000	0.7110	298.1500
0.5000	0.6810	298.1500
0.7000	0.6670	298.1500
1.0000	0.6580	298.1500

2.0000	0.6680	298.1500
3.0000	0.7140	298.1500
4.0000	0.7830	298.1500
5.0000	0.8730	298.1500

];

B.2.3 Sulfato de Sódio

```
function [molal,T,coef_atv,sigma_coef,dm,M,z,r,q,Nc,Np,ni,dielec] = Na2SO4
```

```
% conjunto de dados extraído do livro "Electrolyte solutions: literature  
% data on thermodynamic and transport properties" de Lobo, V. M. M.,  
% volumes I e II. Todos os dados são para o sistema KCl de gamma+- em  
% diferentes temperaturas.  
% A variável dados tem a seguinte estrutura [Molalidade; gamma+-;  
% Temperatura];
```

```
dados = [
```

```
    % Primeira série de dados:
```

```
    % Robinson, R. A. e Harned, H. S. - Some aspects of the thermodynamic  
    % of strong electrolytes from electromotive force and vapor pressure  
    % measurements - 1941 - Che. Rec., v. 28 pp. 419
```

```
    0.0500    0.5290    298.1500
```

```
    0.1000    0.4450    298.1500
```

```
    0.2000    0.3650    298.1500
```

```
    0.3000    0.3210    298.1500
```

```
    0.5000    0.2680    298.1500
```

```
    0.7000    0.2340    298.1500
```

```
    1.0000    0.2030    298.1500
```

```
    1.2000    0.1880    298.1500
```

```
    1.5000    0.1710    298.1500
```

```
    2.0000    0.1530    298.1500
```

```
    2.5000    0.1430    298.1500
```

```
    3.0000    0.1380    298.1500
```

```
    3.5000    0.1360    298.1500
```

```
    4.0000    0.1370    298.1500
```

```
    % Segunda série de dados:
```

```
    % Robinson, R.A., Stokes, R.H. - Electrolyte Solutions - 2nd Edition,  
    % 1970 - Butterworths
```

```
    0.1000    0.4520    298.1500
```

```
    0.2000    0.3710    298.1500
```

```
    0.3000    0.3250    298.1500
```

```
    0.4000    0.2940    298.1500
```

```
    0.5000    0.2700    298.1500
```

```
    0.6000    0.2520    298.1500
```

```
    0.7000    0.2370    298.1500
```

```
    0.8000    0.2250    298.1500
```

```
    0.9000    0.2130    298.1500
```

```
    1.0000    0.2040    298.1500
```

```
    1.2000    0.1890    298.1500
```

```
    1.4000    0.1774    298.1500
```

```
    1.6000    0.1680    298.1500
```

```
    1.8000    0.1605    298.1500
```

2.0000	0.1544	298.1500
2.5000	0.1441	298.1500
3.0000	0.1387	298.1500
3.5000	0.1367	298.1500
4.0000	0.1376	298.1500
% Terceira série de dados:		
% Stokes, R.H. -A thermodynamic study of bivalent metal halides in		
% aqueous solutions part XVII - Revision of data for all 2:1 and 1:2		
% electrolytes at 25°C - 1948, Trans. Faraday Soc., v. 44, pp. 295		
0.1000	0.4450	298.1500
0.2000	0.3650	298.1500
0.3000	0.3200	298.1500
0.4000	0.2890	298.1500
0.5000	0.2660	298.1500
0.6000	0.2480	298.1500
0.7000	0.2330	298.1500
0.8000	0.2210	298.1500
0.9000	0.2100	298.1500
1.0000	0.2010	298.1500
1.2000	0.1860	298.1500
1.4000	0.1746	298.1500
1.6000	0.1654	298.1500
1.8000	0.1580	298.1500
2.0000	0.1520	298.1500
2.5000	0.1418	298.1500
3.0000	0.1365	298.1500
3.5000	0.1345	298.1500
4.0000	0.1354	298.1500
% Quarta série de dados		
% Harned, H. S., Akerlöf, G. - Experimentelle Untersuchungen an wässrigen		
% lösungen einfacher gewöhnlicher elektrolyte - 1926 - Physik Z., v. 27,		
% pp 411		
0.0250	0.5990	298.1500
0.0500	0.5060	298.1500
0.1250	0.3920	298.1500
0.2490	0.3270	298.1500
0.4950	0.2620	298.1500
0.9750	0.2060	298.1500
1.4380	0.1780	298.1500
1.8820	0.1530	298.1500
%Quinta série de dados		
% Goldberg, R. N. - Evaluated activity and osmotic coefficients for		
% aqueous solutions: thirty-six uni-bivalent electrolytes - (sem ano) -		
% J. Phys. Chem. Ref. Data (sem mais dados)		
0.0010	0.8859	298.1500
0.0020	0.8460	298.1500
0.0030	0.8178	298.1500

0.0040	0.7955	298.1500
0.0050	0.7768	298.1500
0.0060	0.7607	298.1500
0.0070	0.7465	298.1500
0.0080	0.7338	298.1500
0.0090	0.7223	298.1500
0.0100	0.7117	298.1500
0.0200	0.6369	298.1500
0.0300	0.5900	298.1500
0.0400	0.5557	298.1500
0.0500	0.5289	298.1500
0.0600	0.5069	298.1500
0.0700	0.4883	298.1500
0.0800	0.4723	298.1500
0.0900	0.4582	298.1500
0.1000	0.4457	298.1500
0.2000	0.3656	298.1500
0.3000	0.3212	298.1500
0.4000	0.2910	298.1500
0.5000	0.2684	298.1500
0.6000	0.2506	298.1500
0.7000	0.2359	298.1500
0.8000	0.2236	298.1500
0.9000	0.2131	298.1500
1.0000	0.2040	298.1500
1.2500	0.1859	298.1500
1.5000	0.1725	298.1500
1.7500	0.1623	298.1500
1.9570	0.1558	298.1500
2.0000	0.1546	298.1500
2.2500	0.1488	298.1500
2.5000	0.1444	298.1500
2.7500	0.1414	298.1500
3.0000	0.1394	298.1500
3.2500	0.1383	298.1500
3.5000	0.1380	298.1500
3.7500	0.1383	298.1500
4.0000	0.1393	298.1500
4.2500	0.1409	298.1500
4.4450	0.1424	298.1500

% Sexta série de dados

% Rogers, P. S. Z. e Pitzer, K. S. - High-temperature thermodynamic
 % properties of aqueous sodium sulfate solutions - 1981 - J. Phys.

% Chem., v. 85; pp. 2886;

0.0500	0.5360	298.1500
0.1000	0.4540	298.1500
0.2500	0.3470	298.1500

0.5000	0.2710	298.1500
0.7500	0.2310	298.1500
1.0000	0.2050	298.1500
1.2500	0.1870	298.1500
1.5000	0.1730	298.1500
1.7500	0.1630	298.1500
2.0000	0.1560	298.1500
2.2500	0.1500	298.1500
2.5000	0.1460	298.1500

% Sétima série de dados

% Rard, J. A. e Miller, D. G. - Isopiestic determination of the osmotic

% coefficients of aqueous Na₂SO₄, MgSO₄ e Na₂SO₄-MgSO₄ at 25° - 1981 -

% J. Chem. eng. Data, v. 26, pp. 33

0.1000	0.4483	298.1500
0.2000	0.3679	298.1500
0.3000	0.3230	298.1500
0.4000	0.2923	298.1500
0.5000	0.2692	298.1500
0.6000	0.2509	298.1500
0.7000	0.2360	298.1500
0.8000	0.2235	298.1500
0.9000	0.2128	298.1500
1.0000	0.2036	298.1500
1.2000	0.1886	298.1500
1.4000	0.1769	298.1500
1.6000	0.1677	298.1500
1.8000	0.1604	298.1500
2.0000	0.1545	298.1500
2.2000	0.1498	298.1500
2.4000	0.1460	298.1500
2.6000	0.1431	298.1500
2.8000	0.1409	298.1500
3.0000	0.1394	298.1500
3.2000	0.1384	298.1500
3.4000	0.1380	298.1500
3.6000	0.1380	298.1500
3.8000	0.1386	298.1500
3.8140	0.1387	298.1500

];

B.2.4 Sulfato de Potássio

```
function [molal,T,coef_atv,sigma_coef,dm,M,z,r,q,Nc,Np,ni,dielec] = K2SO4

% conjunto de dados extraído do livro "Electrolyte solutions: literature
% data on thermodynamic and transport properties" de Lobo, V. M. M.,
% volumes I e II. Todos os dados são para o sistema KCl de gamma+- em
% diferentes temperaturas.
% A variável dados tem a seguinte estrutura [Molalidade; gamma+-;
% Temperatura];

dados = [
    % Primeira série de dados:
    % Robinson, R.A., Stokes, R.H. - Electrolyte Solutions - 2nd Edition,
    % 1970 - Butterworths
    0.1000    0.4360    298.1500
    0.2000    0.3560    298.1500
    0.3000    0.3130    298.1500
    0.4000    0.2830    298.1500
    0.5000    0.2610    298.1500
    0.6000    0.2430    298.1500
    0.7000    0.2290    298.1500
    % Segunda série de dados:
    % Robinson, R.A., Wilson, J. M., Stokes, R.H. - 1941 - The Activity
    % Coefficients of Lithium, Sodium and Potassium Sulfate and Sodium
    % Thiosulfate at 25] from Isopiestic Vapor Pressure Measurements - J.
    % Am. Chem. Soc., v 63, pp 1011
    0.1000    0.4410    298.1500
    0.1250    0.4160    298.1500
    0.2000    0.3610    298.1500
    0.2500    0.3370    298.1500
    0.3000    0.3170    298.1500
    0.4000    0.2870    298.1500
    0.5000    0.2640    298.1500
    0.6000    0.2470    298.1500
    0.6250    0.2430    298.1500
    0.7000    0.2330    298.1500
    % Terceira série de dados:
    % Robinson, R. A. e Harned, H. S. - Some aspects of the thermodynamic
    % of strong electrolytes from electromotive force and vapor pressure
    % measurements - 1941 - Che. Rec., v. 28 pp. 419
    0.0500    0.5290    298.1500
    0.1000    0.4410    298.1500
    0.2000    0.3610    298.1500
    0.3000    0.3170    298.1500
    0.5000    0.2640    298.1500
    0.7000    0.2330    298.1500
```

% Quarta série de dados:

% Stokes, R.H. -A thermodynamic study of bivalent metal halides in
% aqueous solutions part XVII - Revision of data for all 2:1 and 1:2
% electrolytes at 25°C - 1948, Trans. Faraday Soc., v. 44, pp. 295

0.1000	0.4410	298.1500
0.2000	0.3600	298.1500
0.3000	0.3160	298.1500
0.4000	0.2860	298.1500
0.5000	0.2640	298.1500
0.6000	0.2460	298.1500
0.7000	0.2320	298.1500

% Quinta série de dados:

% Goldberg, R. N. - Evaluated activity and osmotic coefficients for
% aqueous solutions: thirty-six uni-bivalent electrolytes - (sem ano) -
% J. Phys. Chem. Ref. Data (sem mais dados)

0.0010	0.8846	298.1500
% 0.0020	0.8437	298.1500
% 0.0030	0.8146	298.1500
% 0.0040	0.7914	298.1500
0.0050	0.7720	298.1500
% 0.0060	0.7553	298.1500
% 0.0070	0.7404	298.1500
% 0.0080	0.7271	298.1500
% 0.0090	0.7150	298.1500
0.0100	0.7039	298.1500
0.0200	0.6251	298.1500
0.0300	0.5754	298.1500
0.0400	0.5392	298.1500
0.0500	0.5109	298.1500
0.0600	0.4877	298.1500
0.0700	0.4682	298.1500
0.0800	0.4515	298.1500
0.0900	0.4369	298.1500
0.1000	0.4239	298.1500
0.2000	0.3429	298.1500
0.3000	0.3000	298.1500
0.4000	0.2719	298.1500
0.5000	0.2514	298.1500
0.6000	0.2355	298.1500
0.7000	0.2237	298.1500

];

B.2.5 Cloreto de Cálcio

```
function [molal,T,coef_atv,sigma_coef,dm,M,z,r,q,Nc,Np,ni,dielec] = CaCl2

% conjunto de dados extraído do livro "Electrolyte solutions: literature
% data on thermodynamic and transport properties" de Lobo, V. M. M.,
% volumes I e II. Todos os dados são para o sistema KCl de gamma+- em
% diferentes temperaturas.
% A variável dados tem a seguinte estrutura [Molalidade; gamma+-;
% Temperatura];

dados = [
    % Primeira série de dados:
    %   % Robinson, R.A., Stokes, R.H. - Electrolyte Solutions - 2nd Edition,
    %   % 1970 - Butterworths
    0.1000    0.5180    298.1500
    0.2000    0.4720    298.1500
    0.3000    0.4550    298.1500
    0.4000    0.4480    298.1500
    0.5000    0.4480    298.1500
    0.6000    0.4530    298.1500
    0.7000    0.4600    298.1500
    0.8000    0.4700    298.1500
    0.9000    0.4840    298.1500
    1.0000    0.5000    298.1500
    1.2000    0.5390    298.1500
    1.4000    0.5870    298.1500
    1.6000    0.6440    298.1500
    1.8000    0.7120    298.1500
    2.0000    0.7920    298.1500
    2.5000    1.0630    298.1500
    3.0000    1.4830    298.1500
    3.5000    2.0800    298.1500
    4.0000    2.9300    298.1500
    4.5000    4.1700    298.1500
    5.0000    5.8900    298.1500
    5.5000    8.1800    298.1500
    6.0000    11.1100    298.1500
    % Segunda série de dados:
    %Staples, R. B., Nuttall, R.L. - 1977 - The Activity and osmotic
    %coefficients of aqueous Calcium Chloride at 298.15K - J. Phys. Chem.
    %Ref. data, v 6, pp 385
    0.0010    0.8830    298.1500
    0.0020    0.8430    298.1500
    0.0050    0.7830    298.1500
    0.0100    0.7300    298.1500
    0.0200    0.6700    298.1500
```

0.0500	0.5890	298.1500
0.1000	0.5310	298.1500
0.2000	0.4780	298.1500
0.5000	0.4470	298.1500
1.0000	0.5050	298.1500
% Terceira série de dados:		
% (Repete-se a anterior, deve haver algum erro no livro)		
0.0001	0.9610	298.1500
0.0002	0.9460	298.1500
0.0003	0.9350	298.1500
0.0005	0.9180	298.1500
0.0007	0.9040	298.1500
0.0010	0.8880	298.1500
0.0020	0.8500	298.1500
0.0030	0.8240	298.1500
0.0050	0.7860	298.1500
0.0070	0.7580	298.1500
0.0100	0.7270	298.1500
0.0300	0.6240	298.1500
0.0500	0.5760	298.1500
0.0700	0.5470	298.1500
0.1000	0.5180	298.1500
% Quarta série de dados:		
% Goldberg, R. N. - Evaluated activity and osmotic coefficients for		
% aqueous solutions: thirty-six uni-bivalent electrolytes - (sem ano) -		
% J. Phys. Chem. Ref. Data (sem mais dados)		
0.0010	0.8885	298.1500
0.0020	0.8508	298.1500
0.0030	0.8245	298.1500
0.0040	0.8039	298.1500
0.0050	0.7869	298.1500
0.0060	0.7724	298.1500
0.0070	0.7596	298.1500
0.0080	0.7483	298.1500
0.0090	0.7380	298.1500
0.0100	0.7287	298.1500
0.0200	0.6644	298.1500
0.0300	0.6256	298.1500
0.0400	0.5982	298.1500
0.0500	0.5773	298.1500
0.0600	0.5607	298.1500
0.0700	0.5470	298.1500
0.0800	0.5355	298.1500
0.0900	0.5256	298.1500
0.1000	0.5171	298.1500
0.2000	0.4692	298.1500
0.3000	0.4508	298.1500

0.4000	0.4442	298.1500
0.5000	0.4442	298.1500
0.6000	0.4486	298.1500
0.7000	0.4564	298.1500
0.8000	0.4670	298.1500
0.9000	0.4801	298.1500
1.0000	0.4956	298.1500
1.2500	0.5440	298.1500
1.5000	0.6070	298.1500
1.7500	0.6861	298.1500
2.0000	0.7842	298.1500
2.2500	0.9049	298.1500
2.5000	1.0529	298.1500
2.7500	1.2339	298.1500
3.0000	1.4550	298.1500
3.2500	1.7240	298.1500
3.5000	2.0520	298.1500
3.7500	2.4480	298.1500
4.0000	2.9260	298.1500
4.2500	3.4970	298.1500
4.5000	4.1760	298.1500
4.7500	4.9760	298.1500
5.0000	5.9070	298.1500
5.2500	6.9800	298.1500
5.5000	8.1990	298.1500
5.7500	9.5650	298.1500
6.0000	11.0720	298.1500
6.2500	12.7090	298.1500
6.5000	14.4610	298.1500
6.7500	16.3040	298.1500
7.0000	18.2150	298.1500
7.2500	20.1710	298.1500
7.4620	21.8470	298.1500
7.5000	22.1480	298.1500
7.7500	24.1320	298.1500
8.0000	26.1110	298.1500
8.2500	28.0900	298.1500
8.5000	30.0700	298.1500
8.7500	32.0700	298.1500
9.0000	34.1100	298.1500
9.2500	36.2300	298.1500
9.5000	38.4300	298.1500
9.7500	40.7300	298.1500
10.0000	43.1200	298.1500

% Quinta série de dados:

% Pan, C.-f. - 1977 - Activity and osmotic coefficients in dilute

% aqueous solutions of bi-univalent electrolytes at 25°C - J. Chem. Eng.

% data, v 22, pp 234

0.0001	0.9611	298.1500
0.0005	0.9178	298.1500
0.0010	0.8883	298.1500
0.0020	0.8503	298.1500
0.0030	0.8239	298.1500
0.0040	0.8032	298.1500
0.0050	0.7861	298.1500
0.0060	0.7714	298.1500
0.0070	0.7586	298.1500
0.0080	0.7471	298.1500
0.0090	0.7368	298.1500
0.0100	0.7274	298.1500
0.0200	0.6627	298.1500
0.0300	0.6237	298.1500
0.0400	0.5962	298.1500
0.0500	0.5753	298.1500
0.0600	0.5587	298.1500
0.0700	0.5451	298.1500
0.0800	0.5337	298.1500
0.0900	0.5240	298.1500
0.1000	0.5156	298.1500

% Sexta série de dados:

% Stokes, R. H., Robinson, R.A. - 1948 - J. Am. Chem. Soc., v 70, pp
% 1870

0.1000	0.5180	298.1500
0.2000	0.4720	298.1500
0.3000	0.4550	298.1500
0.5000	0.4480	298.1500
0.7000	0.4600	298.1500
1.0000	0.5000	298.1500
1.4000	0.5870	298.1500
1.8000	0.7120	298.1500

% Sétima série de dados:

% Robinson, R. A. e Harned, H. S. - Some aspects of the thermodynamic
% of strong electrolytes from electromotive force and vapor pressure
% measurements - 1941 - Che. Rec., v. 28 pp. 419

0.1000	0.5310	298.1500
0.2000	0.4820	298.1500
0.3000	0.4620	298.1500
0.5000	0.4570	298.1500
0.7000	0.4690	298.1500
1.0000	0.5090	298.1500
1.2000	0.5500	298.1500
1.4000	0.5990	298.1500
1.6000	0.6570	298.1500
1.8000	0.7260	298.1500

2.0000 0.8070 298.1500

% Oitava série de dados:

% Stokes, R.H. -A thermodynamic study of bivalent metal halides in
% aqueous solutions part XVII - Revision of data for all 2:1 and 1:2
% electrolytes at 25°C - 1948, Trans. Faraday Soc., v. 44, pp. 295

0.1000 0.5180 298.1500

0.2000 0.4720 298.1500

0.3000 0.4550 298.1500

0.4000 0.4480 298.1500

0.5000 0.4480 298.1500

0.6000 0.4530 298.1500

0.7000 0.4600 298.1500

0.8000 0.4700 298.1500

0.9000 0.4840 298.1500

1.0000 0.5000 298.1500

1.2000 0.5390 298.1500

1.4000 0.5870 298.1500

1.6000 0.6440 298.1500

1.8000 0.7120 298.1500

2.0000 0.7920 298.1500

2.5000 1.0630 298.1500

3.0000 1.4830 298.1500

3.5000 2.0780 298.1500

4.0000 2.9340 298.1500

4.5000 4.1700 298.1500

5.0000 5.8900 298.1500

5.5000 8.1800 298.1500

6.0000 11.1100 298.1500

6.5000 14.5300 298.1500

7.0000 18.2800 298.1500

7.5000 22.1300 298.1500

8.0000 26.0200 298.1500

8.5000 30.1000 298.1500

9.0000 34.2000 298.1500

9.5000 38.5000 298.1500

10.0000 43.0000 298.1500

% Nona série de dados:

% Harned, H. S., Akerlöf, G. - Experimentelle Untersuchungen an wässrigen
% lösungen einfacher gewöhnlicher elektrolyte - 1926 - Physik Z., v. 27,
% pp 411

% 0.0100 0.7320 298.1500

% 0.0200 0.6690 298.1500

% 0.0500 0.5820 298.1500

% 0.0700 0.5530 298.1500

% 0.1000 0.5280 298.1500

% 0.2000 0.4920 298.1500

% 0.5000 0.5100 298.1500

%	0.7000	0.5720	298.1500
%	1.0000	0.7250	298.1500
% Décima série de dados:			
% Shedlovky, T. - 1950 - The Activity Coefficients of LaCl ₃ , CaCl ₂ ,			
% KCl, NaCl and HCl in dilute aqueous solutions - J. Am. Chem. Soc., v			
% 72, pp 3680			
	0.0010	0.8893	298.1500
	0.0020	0.8519	298.1500
	0.0050	0.7888	298.1500
	0.0100	0.7314	298.1500
	0.0200	0.6681	298.1500
	0.0500	0.5825	298.1500
	0.1000	0.5232	298.1500
% Décima Primeira série de dados:			
% Lucasse, W.W. - 1925 = Activity Coefficients and Transference numbers			
% of the alkaline earth chlorides - J. Am. Chem. Soc., v 47, pp 743			
%	0.0100	0.7160	298.1500
%	0.0200	0.6550	298.1500
%	0.0500	0.5690	298.1500
%	0.0700	0.5410	298.1500
%	0.1000	0.5160	298.1500
%	0.2000	0.4800	298.1500
%	0.5000	0.4990	298.1500
%	0.7000	0.5600	298.1500
%	1.0000	0.7090	298.1500
%	2.0000	1.5210	298.1500
%	3.0000	3.3110	298.1500

];

Apêndice C

Restrição linear dos parâmetros de modelos de composição local

Como exibido pela Equação 3.20, os parâmetros do modelo UNIQUAC podem ser escritos vetorialmente, tal que exista uma matriz $\underline{\underline{C}}$ que transforma os parâmetros a_{ij} em u_{ij} :

$$\underline{a} = \underline{\underline{C}} \times \underline{u}$$

Contudo, foi verificado que a matriz $\underline{\underline{C}}$ possui posto sempre igual a $N_u - 1$, para qualquer N_c .

C.1 Prova por indução

Foi construída um algoritmo que, dado um número de componentes, monta a matriz $\underline{\underline{C}}$ e calcula o posto desta, além do número de parâmetros a_{ij} e u_{ij} . A rotina desenvolvida, em ambiente MATLAB, para estes cálculos é apresentada a seguir:

```
function [C,na,nu,posto] = mat_uniquac(NC)

% Calculando $N_a$ e $N_u$
na = NC*(NC-1);
nu = sum(NC:-1:1);

% Definindo o tamanho da matriz C
C = zeros(na,nu);

% Tratando os primeiros elementos da matriz C
cont = 0;
```

```

for i = 1:NC
    cont1 = 0;

    % Parâmetros  $u_{ii}$ 
    for j = 1:NC-1
        cont = cont+1;
        C(cont,i) = -1;

        % Parâmetros  $u_{ij}$  com  $j>i$ 
        if j>i-1
            cont1 = cont1+1;
            soma = sum(NC:-1:NC-i+1);
            C(cont,soma+cont1) = 1;
        end

    end

end

cont = 0;

% Tratando os últimos elementos da matriz C
for j = 1:NC-1
    clear vet

    % Procurando as linhas onde  $\text{sum}(C) \neq 0$  (que estão incompletas)
    p = sum(C,2);
    pos = find(p~=0);
    vet = 1;

    % Localizando a sequência de posições a serem preenchidas
    for i = 2:NC-j
        vet(i) = vet(i-1)+i-1;
    end

    % Preenchendo posições
    for i = 1:length(vet)
        cont = cont+1;
        C(pos(vet(i)),NC+cont) =1;
    end
end

```

```

end
%Matriz C está definida!

% Calculando o posto da matriz C
posto = rank(C);

```

Cabe ressaltar que para a construção da matriz $\underline{\underline{C}}$ é necessário definir o ordenamento dos vetores \underline{a} e \underline{u} . No caso da rotina apresentada, foi considerado que as N_c primeiras linhas do vetor \underline{u} são formadas pelas energias do tipo u_{ii} , as $N_c - 1$ próximas linhas formadas pelas energias $u_{1,2}$ até u_{1,N_c} , e assim por diante, sempre ordenando de forma crescente. Assim, o vetor \underline{u} foi obtido da seguinte maneira:

$$\underline{u}^T = [u_{1,1}, u_{2,2}, \dots, u_{N_c, N_c}, u_{1,2}, u_{1,3}, \dots, u_{1, N_c}, \dots, u_{2,3}, \dots, u_{2, N_c}, \dots, u_{N_c, N_c}]$$

Já o vetor \underline{a} foi ordenado da seguinte forma:

$$\underline{a}^T = [a_{2,1}, a_{3,1}, \dots, a_{N_c,1}, a_{1,2}, a_{3,2}, \dots, a_{N_c,2}, \dots, a_{N_c-1, N_c}]$$

A Tabela C.1 apresenta a relação entre o número de componentes (N_c) com o número de parâmetros (N_a e N_u) e o posto da matriz $\underline{\underline{C}}$. Note que **para qualquer valor de N_c nesta tabela**, o posto da matriz é menor, em uma unidade, do que o valor de N_u . Por indução, conclui-se que é verdade para qualquer número de componentes. Já N_{depen} apresenta o números de parâmetros a_{ij} linearmente dependentes.

Tabela C.1: Relação entre o número de componentes N_{comp} e o número de parâmetros a_{ij} , u_{ij} e o posto da matriz C .

N_c	N_a	N_u	$posto(\underline{C})$	N_{depen}
3	6	6	5	1
4	12	10	9	3
5	20	15	14	6
6	30	21	20	10
7	42	28	27	15
8	56	36	35	21
9	72	45	44	28
10	90	55	54	36
11	110	66	65	45
12	132	78	77	55
13	156	91	90	66
14	182	105	104	78
15	210	120	119	91
16	240	136	135	105
17	272	153	152	120
18	306	171	170	136
19	342	190	189	153
20	380	210	209	171
21	420	231	230	190
22	462	253	252	210
23	506	276	275	231
24	552	300	299	253
25	600	325	324	276
26	650	351	350	300
27	702	378	377	325
28	756	406	405	351
29	812	435	434	378
30	870	465	464	406

C.2 Prova algébrica

Para realização da prova algébrica, é preciso, inicialmente identificar como as restrições algébricas surgem de acordo com o aumento de N_c . Para facilitar, introduz-se um novo parâmetro, aqui chamado de b_{ij} :

$$\begin{aligned} b_{ij} &= a_{ij} - a_{ji} \\ b_{ij} &= (u_{ij} - u_{jj}) - (u_{ij} - u_{ii}) \\ b_{ij} &= u_{ii} - u_{jj} \neq 0 \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

A partir deste parâmetro, define-se as restrição terciárias, de maneira que:

$$\begin{aligned} F_{cor}^3(i, j, k) &= b_{ij} - b_{ik} + b_{jk} \\ F_{cor}^3(i, j, k) &= (u_{ii} - u_{jj}) - (u_{ii} - u_{kk}) + (u_{jj} - u_{kk}) = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

onde $F_{cor}^3(i, j, k)$ representa a função de restrição terciária entre os componentes i , j e k . No caso deste trabalho, todos os sistemas de estudo tinham três componentes, de maneira que só há uma combinação terciária possível. Dado um N_c qualquer, o número de combinações terciárias é dado por:

$$C_3^{N_c} = \binom{N_c}{3} = \frac{N_c!}{3!(N_c - 3)!} \quad (\text{C.3})$$

Para o caso de quatro componentes, a Equação C.3 indica que são possíveis quatro combinações de restrições terciárias. Contudo, observa-se na Tabela C.1 que somente três dessas restrições são válidas de maneira que surge uma restrição quaternária entre as restrições ternárias:

$$F_{cor}^4(i, j, k, l) = F_{cor}^3(i, j, k) - F_{cor}^3(i, j, l) + F_{cor}^3(i, k, l) - F_{cor}^3(j, k, l) \quad (\text{C.4})$$

onde o índice 4 representa a quarta ordem da restrição.

Com cinco componentes, tem-se dez restrições terciárias, cinco quaternárias e quinquenária, ou seja $N_{depend} = 10 - (5 - (1)) = 6$. A restrição de quinta ordem é dada por:

$$\begin{aligned} F_{cor}^5(i, j, k, l, m) &= F_{cor}^4(i, j, k, l) - F_{cor}^4(i, j, k, m) + F_{cor}^4(i, j, l, m) \\ &\quad - F_{cor}^4(i, k, l, m) + F_{cor}^4(j, k, l, m) \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Estas restrições vão se propagando e, dada uma ordem o qualquer, o número

restrições desta ordem é dado por:

$$C_o^{N_c} = \binom{N_c}{o} = \frac{N_c!}{o!(N_c - o)!} \quad (\text{C.6})$$

Assim, dado um N_c o número de parâmetros dependentes é dado por:

$$N_{depend} = \sum_{i=3}^{N_c} (-1)^{i+1} \binom{N_c}{i} \quad (\text{C.7})$$

Mas, pela simetria do triângulo de Pascal, para um $N_c > 1$, tem-se que:

$$\sum_{i=0}^{N_c} (-1)^{i+1} \binom{N_c}{i} = 0 \quad (\text{C.8})$$

Expandindo até $i = 3$, chega-se à:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_c} (-1)^{i+1} \binom{N_c}{i} &= 1 \\ \sum_{i=2}^{N_c} (-1)^{i+1} \binom{N_c}{i} &= 1 - N_c \\ \sum_{i=3}^{N_c} (-1)^{i+1} \binom{N_c}{i} &= 1 - N_c + \frac{N_c(N_c - 1)}{2} \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Substituindo a Equação C.8 na Equação C.9, obtém-se:

$$N_{depend}(N_c) = 1 - N_c + \frac{N_c(N_c - 1)}{2} \quad (\text{C.10})$$

Somando e subtraindo $\frac{N_c(N_c-1)}{2}$ da Equação C.10, chega-se à:

$$\begin{aligned} N_{depend}(N_c) &= 1 - N_c + \frac{N_c(N_c - 1)}{2} + \frac{N_c(N_c - 1)}{2} - \frac{N_c(N_c - 1)}{2} \\ N_{depend}(N_c) &= 1 - N_c - \frac{N_c(N_c - 1)}{2} + N_c(N_c - 1) \\ N_{depend}(N_c) &= 1 - \frac{N_c(1 + N_c)}{2} + N_c(N_c - 1) \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Mas, pelas Equações 3.19 e 3.18, obtém-se:

$$N_{depend} = 1 - N_u + N_a \quad (\text{C.12})$$

Assim, N_{depend} é independente do número de componentes. E o número de parâmetros a_{ij} independentes é dados **sempre** por $N_u - 1$.