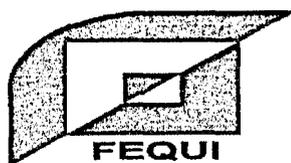
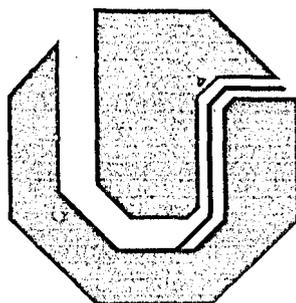


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**COEFICIENTES DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA**  
**APLICADOS AO ESTUDO DA POLUIÇÃO AQUÁTICA**

**ENILDO ALVES BERNARDES**

**Uberlândia – MG**

**2002**

**SISBI/UFU**



1000208307



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MON  
536.7  
B529  
TES/mem

**COEFICIENTES DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA APLICADOS AO  
ESTUDO DA POLUIÇÃO AQUÁTICA**

Autor: Enildo Alves Bernardes

Orientador: Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

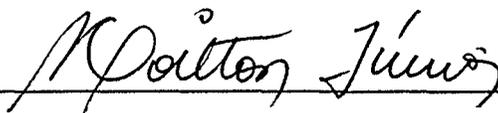
2002

**COEFICIENTES DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA APLICADOS  
AO ESTUDO DA POLUIÇÃO AQUÁTICA**

**Enildo Alves Bernardes**

**Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal de Uberlândia  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.**

**BANCA EXAMINADORA:**



**Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior**  
(Orientador – PPGEQ/UFU)



**Prof. Dr. Ivanir de Oliveira Júnior**  
(PPGEQ/UFU)



**Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Helena Caño de Andrade**  
(DEQ/UFMG)

**Uberlândia-MG**  
**2002**

Dedico este trabalho a:

Carla Rodrigues de Oliveira (esposa)  
Jéssica Oliveira Bernardes (filha)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao amigo e Prof. Dr. Moilton Franco Júnior pela orientação, discussões e incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao amigo e Prof. Josemar P. da Silva pela sua contribuição na montagem dos bancos de dados.

## SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iii
Nomenclatura	iv
Resumo	vii
“Abstract”	viii
<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 – REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>5</b>
2.1 – O método UNIFAC	5
2.2 – Modelo UNIFAC Modificado (Gmehling et al., 1993)	10
2.3 – Um método tipo UNIFAC melhorado	14
2.4 – Determinação de concentração de poluentes químicos	18
<b>3 – METODOLOGIA DA PESQUISA</b>	<b>21</b>
3.1 – Fonte de dados	21
3.2 – Seqüências dos fatos	21
3.3 – Estimativa de parâmetros	25
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>28</b>
<b>5 – CONCLUSÃO</b>	<b>37</b>
<b>Sugestões</b>	<b>38</b>
<b>Anexo I</b>	<b>39</b>
<b>Anexo II</b>	<b>55</b>
<b>6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>58</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - O procedimento fundamental do método de SUOJIANG et al. (1998) para misturas de n-alcanos e água	14
Figura 2 - Procedimento de cálculo do método de SUOJIANG et al. (1998) para misturas de n-alcanos e água	15
Figura 3 - Gráfico extraído de SUOJIANG et al. (1998) de $\ln \gamma^\infty$ para misturas de n-alcanos em água em função do número de carbonos	17
Figura 4 - Gráfico extraído de SUOJIANG et al. (1998) de $\ln \gamma^\infty$ para misturas de n-alcanos em água em função do número de carbonos	17
Figura 5 - Procedimento de cálculo do modelo proposto neste trabalho	24
Figura 6 - Gráfico de dados experimentais, usando técnicas de medidas diferentes de coeficientes de atividade a diluição infinita, versus T para o diclorometano	26
Figura 7 - Gráfico utilizado para a escolha de dados.	27
Figura 8 - Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para n-alcenos a 293.15K. Dados experimentais de KOJIMA et al. (1997) apud MACKAY e SHIU (1975) e SHAW (1989)	31
Figura 9 - Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o triclorometano em função da temperatura. Dados experimentais de KOJIMA et al. (1997) apud MACKAY e SHIU (1975) e SHAW (1989)	32
Figura 10 - Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o 1,1,2,2-tetracloroetano em função da temperatura. Dados experimentais de KOJIMA et al. (1997) apud MACKAY e SHIU (1975) e SHAW (1989)	32
Figura 11 - Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o 1,1-dicloroetano em função da temperatura. Dados experimentais de KOJIMA et al. (1997) apud MACKAY e SHIU (1975) e SHAW (1989)	33
Figura 12 - Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o 1,2-dicloroetano em função da temperatura. Dados experimentais de KOJIMA et al. (1997) apud MACKAY e SHIU (1975) e SHAW (1989)	33
Figura 13 - Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o 1,2-dicloropropano em função da temperatura. Dados experimentais de KOJIMA et al. (1997) apud MACKAY e SHIU (1975) e SHAW (1989)	34

- Figura 14 - Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o diclorometano em função da temperatura. Dados experimentais de KOJIMA et al. (1997) apud MACKAY e SHIU (1975) e SHAW (1989) 34
- Figura 15 - Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o 1,1,2-tricloroetano em função da temperatura. Dados experimentais de KOJIMA et al. (1997) apud MACKAY e SHIU (1975) e SHAW (1989) 35
- Figura 16 - Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para acetatos de n-alquilas a 298.15K. Dados experimentais de KOJIMA et al. (1997) apud MACKAY e SHIU (1975) e SHAW (1989) 35
- Figura 17 - Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para 2-hexanona e 2-heptanona a 298.15K. Dados experimentais de KOJIMA et al. (1997) apud MACKAY e SHIU (1975) e SHAW (1989) 36

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de volume, $R_k$ , e área superficial, $Q_k$ , para o modelo UNIFAC original (GMEHLING et al. (1982))	8
Tabela 2 - Parâmetro de interação de grupo, $a_{nm}$ , em Kelvin, para o modelo UNIFAC original (GMEHLING et al. (1982))	10
Tabela 3 - Parâmetro de volume, $R_k$ , e área superficial, $Q_k$ , de grupo para o modelo UNIFAC modificado (Gmehling et al. (1993))	12
Tabela 4 - Parâmetro de interação de grupo para o modelo UNIFAC modificado (Gmehling et al. (1993))	13
Tabela 5 - Valores de $R^*$ e $Q^*$ para o grupo tipo-mistura $CH_2^*$ e parâmetros de interação entre o grupo tipo-mistura $CH_2^*$ e a água (KOJIMA et al. (1998))	16
Tabela 6 - Valores de $R^*$ e $Q^*$ para o grupo tipo-mistura $CH_2^*$ e parâmetros de interação entre o grupo tipo-mistura $CH_2^*$ e a água	22
Tabela 7 - Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita, experimentais e calculados por métodos de contribuição de grupo com os respectivos desvios relativos para misturas de n-alcenos e a água	23
Tabela 8 - Valores de $R_k^{\#}$ e $Q_k^{\#}$ , parâmetros hidrofóbicos, para grupos selecionados	26
Tabela 9 - Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita, experimentais e calculados por métodos de contribuição de grupo com os respectivos desvios relativos	29
Tabela 10 - Faixa de temperatura e valores de $\gamma^{\infty}$ e desvios relativos médios	30
Tabela 11 - Solubilidades ( $X$ , mol %) de hidrocarbonetos clorados em água, experimental e calculadas	30

## NOMENCLATURA

NOTAÇÃO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
$a_{nm}$	Parâmetro de interação de grupo UNIFAC modificado entre grupos n e m	K
$A_{w,k}$	Área de van der Waals do grupo k	
$b_{nm}$	Parâmetro de interação de grupo UNIFAC modificado entre grupos n e m	
$c_{nm}$	Parâmetro de interação de grupo UNIFAC modificado entre grupos n e m	$K^{-1}$
$C_i^A$	Concentração da substância química i no ar	$mg/m^3$ ou $mmol/m^3$
$C^A$	Concentração do ar	$mg/m^3$ ou $mmol/m^3$
$C_i^W$	Concentração da substância química i na água	$mg/m^3$ ou $mmol/m^3$
F	Função objetivo	
$F_i$	Propriedade auxiliar para o componente i	(fração de superfície / fração molar)
$f_i^0$	Fugacidade da substância química i como um líquido puro	kPa
$f_i^I, f_i^{II}$	Fugacidade do componente i nas fases I e II, respectivamente	kPa
$G_{m,i}^I, G_{m,i}^{II}$	Energia de Gibbs parcial molar da substância química i em solução, nas fases I e II, respectivamente	kJ/mol
$H_j$	Constante da lei de Henry	atm
$\Delta H_{298}^0$	Varição de entalpia padrão	kJ/mol
$I_i$	Parâmetro do modelo de Fredenslund et al. (ver equação (3))	
P	Pressão	atm
$P_i^{vap}$	Pressão de vapor da substância química i	atm
$q_i$	Área de superfície relativa de van der Waals do componente i	
$Q_k$	Área de superfície relativa de van der Waals do subgrupo k	

$Q_j^*$	Parâmetro de área “aparente” do grupo tipo-mistura j	
$Q_k^{\#}$	Parâmetro hidrofóbico-Q do subgrupo k	
$r_i$	Volume relativo de van der Waals do componente i	
$R$	Constante dos gases (sem índice)	$\text{cm}^3 \text{ atm/gmol K}$
$R_k$	Volume relativo de van der Waals do subgrupo k	
$R_j^*$	Parâmetro de volume “aparente” do grupo tipo-mistura j	
$R_k^{\#}$	Parâmetro hidrofóbico-R do grupo k	
$\Delta S_{298}^0$	Varição de entropia padrão	$\text{kJ/mol}$
$T$	Temperatura absoluta	$\text{K}$
$V_i$	Propriedade auxiliar para o componente i	(fração de volume / fração molar)
$V_i'$	Valor de $V_i$ modificado empiricamente	
$u_{ji}$	Parâmetro de interação binária UNQUAC	
$U_{nm}$	Parâmetro de interação binária UNIFAC	
$x_i$	Fração molar do componente i na fase líquida	
$X_m$	Fração molar de grupo, do grupo k, na fase líquida	
$z$	Número de coordenação, fixado aqui igual a 10	

### LETRAS GREGAS

$\gamma_i^{\infty}$	Coefficiente de atividade a diluição infinita do componente i
$\Gamma_k$	Coefficiente de atividade do grupo k na mistura
$\Gamma_k^{\ominus}$	Coefficiente de atividade do grupo k no componente puro i
$\Gamma_j^*$	Coefficiente de atividade do grupo tipo-mistura j
$\mu_i$	Potencial químico para um componente i na mistura
$\phi_i$	Fração de segmento do componente i
$\nu_k^{(i)}$	Número de grupos da espécie k em uma molécula do componente i
$\nu_k^{(i)*}$	Número de grupo tipo-mistura k na molécula i
$\nu_i^{\#}$	Número de grupos selecionados para o cálculo dos parâmetros hidrofóbicos na molécula i
$\theta_k$	Fração de área do componente k

$\tau$	Parâmetro de interação binária (ver equação (3))
$\psi_{nm}$	Parâmetro de interação de grupo UNIFAC entre os grupos n e m (ver equações (9) e (20))

### **SOBRESCRITOS**

C	Parte combinatorial
R	Parte residual
$\infty$	A diluição infinita
calc	Quantidade calculada
exp	Quantidade experimental
*	A quantidade de um grupo tipo-mistura
#	A quantidade de um grupo selecionado para o cálculo de parâmetros hidrofóbicos

### **SIGLAS**

ASOG	Analytical solution of group model
UNIQUAC	Universal quase-chemical model
UNIFAC	Universal functional activity coefficient model
GCR	Gas-liquid chromatography with gas phase correction
GC	Gas-liquid chromatography with no gas phase correction
STAT	Differential static cell equilibrium
RGC	Relative gas-liquid chromatography
GS	Gas-stripping
KGW	Estimated from gas-water partition coefficients that are mainly from solubility measurements
HS	Headspace chromatography
NRTL	Nonrandom two-liquid

## RESUMO

Uma correção ao modelo UNIFAC modificado (GMEHLING et al. (1993)) é apresentada para o cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita,  $\gamma^\infty$ , para valores acima de 100, comuns para substâncias hidrofóbicas em água, que podem apresentar  $\gamma^\infty$  da ordem de  $10^8$ . Dados de  $\gamma^\infty$  são especialmente importantes em cálculos ambientais, pois a distribuição de substâncias químicas de "vida longa", no ambiente, pode ser estimada conhecendo somente duas quantidades, sua pressão de vapor e seu coeficiente de atividade a diluição infinita. Também, para o projeto de equipamentos de separação (por exemplo, colunas de destilação e torres de absorção) e para a remoção de poluentes químicos de soluções diluídas, o coeficiente de atividade a diluição infinita, exatamente, proporciona informações de grande utilidade, como é o caso da obtenção de parâmetros binários para o modelo de energia de Gibbs de excesso, para a fase líquida.

Neste trabalho, uma correção para a parte combinatorial do modelo UNIFAC modificado (GMEHLING et al. (1993)) foi implementada através da inclusão de parâmetros hidrofóbicos para grupos selecionados, que foram ajustados tomando valores experimentais de  $\gamma^\infty$  da literatura. Esses parâmetros foram introduzidos para levar em consideração efeitos hidrofóbicos.

O modelo com a correção proposta foi usado para prever  $\gamma^\infty$  para um número de hidrocarbonetos clorados (os contaminantes mais comuns encontrados em locais de resíduos perigosos), n-alcanos, cetonas e ésteres. Os valores calculados foram comparados com dados experimentais e com valores estimados usando UNIFAC original (FREDENSLUND et al. (1975)) e UNIFAC modificado (Gmehling et al. (1993)). Dados de solubilidade em água para alguns hidrocarbonetos clorados também foram calculados, usando o modelo, e comparados com valores experimentais.

Os resultados obtidos pelo modelo proposto estão em boa concordância com os dados experimentais. O desvio relativo médio global para as misturas de hidrocarbonetos clorados e água, n-alcanos e água, cetonas e água, ésteres e água foi de 4,5%, 4,4%, 7,1%, 1,5%, respectivamente, e o desvio médio absoluto global para dados de solubilidade para hidrocarbonetos clorados foi de  $5 \cdot 10^{-4}$ .

## ABSTRACT

A correction to the modified UNIFAC model (GMEHLING et al. (1993)) is presented for the calculation of infinite dilution activity coefficient,  $\gamma^\infty$ , for values above 100, common for hydrophobics chemicals in water, that can present  $\gamma^\infty$  of the order of  $10^8$ . Data of  $\gamma^\infty$  are specially important in environmental calculations, because distribution of long-lived chemicals in the environment can be guessed knowing only two quantities: its vapor pressure and its infinite dilution activity coefficient. Also, for the design of separation equipments (for example, distillation columns and absorption towers) and for the removal of chemical pollutants of diluted solutions, the infinite dilution activity coefficients exactly provide big utility information, as it is the case of getting binary parameters for the model of the excess Gibbs energy for liquid phase.

In this work, a correction for the combinatorial part of the modified UNIFAC model (GMEHLING et al. (1993)) was achieved through the inclusion of hydrophobics parameters for selected groups, that were adjusted through experimental values of  $\gamma^\infty$  from the literature. These parameters were introduced to take into account hydrophobics effects.

The model with the proposed correction was used to calculate/predict  $\gamma^\infty$  for a number of chlorinated hydrocarbons (the most common contaminant found at hazardous waste sites), n-alkanes, ketones and esteres. The calculated values were compared with experimental data and with estimated data using original UNIFAC (FREDENSLUND et al. (1975)) and modified UNIFAC (GMEHLING et al. (1993)). Data of solubility in water for some chlorinated hydrocarbons were also calculated, using the model, and compared with experimental values.

The results gotten through the present model are in good accordance with the experimental data. The total mean relative deviation for mixtures of chlorinated hydrocarbons and water, n-alkanes and water, ketones and water, esteres and water were about 4,5% - 4,4% - 7,1% - 1,5% respectively and the total mean absolute deviation for data of solubility for chlorinated hydrocarbons was about  $5 \cdot 10^{-4}$ .

## 1 - INTRODUÇÃO

Coefficientes de atividade a diluição infinita,  $\gamma^\infty$ , são muito valiosos em cálculos ambientais e em um número de subcampos da Química e Engenharia Química. De um ponto de vista prático, dados de  $\gamma^\infty$  permitem levar em conta a predição de retenção e seletividade para sistemas cromatográficos; a predição de equilíbrio líquido-vapor para o projeto de equipamentos de separação (absorvedores, extratores, colunas de destilação, etc); determinação de parâmetros para modelos de energia de Gibbs de excesso, tais como: NRTL, Wilson, UNIQUAC ou UNIFAC; guiam a seleção de solventes para reatores químicos onde o efeito da cinética dos solventes é importante; em Termodinâmica Estatística, dados de  $\gamma^\infty$  fornecem informações incisivas pertinentes à interação soluto-solvente livre de interação soluto-soluto; permitem discutir, quantitativamente, o desvio de uma solução qualquer frente à solução ideal, onde os  $\gamma_i$ 's são unitários; podem ser usados para prever a ocorrência de azeótropos e as solubilidades mútuas de sistemas binários; desempenham papéis relevantes para prever como um produto químico (poluente) se distribui entre os compartimentos ambientais: solo, sedimento e biota (PARK et al. (1991); DALLAS et al. (1993); BASTOS et al. (1988)).

Vários métodos experimentais foram desenvolvidos para a medida de  $\gamma^\infty$  (ANEXO I). Segundo SANDLER et al.(1996) apud FRANCO Jr.(1998), os métodos mais usuais são: Cromatografia Dinâmica, Ebulliometria Diferencial, Método do Ponto de Orvalho, Headspace (HS), Técnica da Pressão Diferencial, Método Diluidor ou do Arraste e Solubilidade Inversa. Embora, essas técnicas permitam medidas de  $\gamma^\infty$  para a maioria dos sistemas, são, ainda, limitadas por custo, tempo e mesmo segurança. Assim, o desenvolvimento de modelos (ZHANG et al. (1998); GMEHLING et al.(1993); HOOPER et al. (1988)) para computar ou estimar  $\gamma^\infty$  tem sido a maneira de vencer essas dificuldades.

Durante as décadas passadas grande avanço tem sido feito no desenvolvimento de modelos para a predição de coeficientes de atividade a diluição infinita, entre os quais cita-se: **MOSCED** (Modified Separation of Cohesive Energy Density ), **SPACE** (Solvatochromic Parameters for Activity Coefficients Estimation) e o reconhecido **UNIFAC** (UNIQUAC<sup>1</sup> Functional Group Activity Coefficient ) com as suas várias versões. A aproximação UNIFAC é a melhor conhecida e a mais amplamente usada desses métodos. Embora o UNIFAC seja,

---

<sup>1</sup> UNIQUAC (Universal quasi-chemical activity coefficient )

frequentemente, bem sucedido em concentrações finitas, estudos (FRANCO Jr, 1998) têm mostrado que valores preditos de  $\gamma^\infty$  são, em muitos casos, principalmente, em se tratando de sistemas aquosos contendo solutos apolares, insatisfatórios.

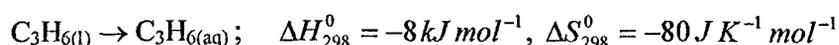
Em relação às várias versões do modelo UNIFAC, considerando o cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita, o modelo de HOOPER et al. (1988), desenvolvido especialmente para misturas de n-alcanos e água, apresenta resultados satisfatórios. Já os outros modelos dão resultados preditivos pobres (EPAMINONDAS; DIMITRIOS (1996)).

A dificuldade de obtenção de modelos que estimem valores de  $\gamma^\infty$  para solutos em meio aquoso se deve, em grande parte, às características particulares da água, um solvente complexo com ligações de hidrogênio e estrutura única. Soluções aquosas, frequentemente, exibem comportamento não ideal sensivelmente comparado com aquele de misturas não aquosas. Como resultado, os valores dos coeficientes de atividade a diluição infinita podem apresentar valores grandes para compostos orgânicos em água, especialmente para espécies apolares e/ou de baixa polaridade, onde valores da ordem de  $10^8$  podem ser atingidos. Por exemplo, o valor para o benzopireno (em água), calculado a partir de dados de solubilidade e calor de fusão, conforme SANDLER (1999) é  $3,78 \cdot 10^8$ . Sistemas não aquosos exibem valores de  $\gamma^\infty$ , normalmente, inferiores a  $10^2$ . Dessa forma, um modelo teórico-experimental para a estimativa de  $\gamma^\infty$  para sistemas soluto-água, principalmente, para valores de  $\gamma^\infty$  acima de  $10^2$  se faz necessário. Este constitui o objetivo deste trabalho.

Sistemas aquosos contendo solutos apolares e fracamente polares apresentam interações específicas chamadas interações hidrofóbicas. Essas interações são controladas por efeitos entrópicos. Moléculas de água tem uma atração forte umas com as outras, principalmente, como uma consequência de formação de ligações de hidrogênio. O átomo de oxigênio da maioria das moléculas de água líquida está ligado por ligações de hidrogênio a dois átomos de hidrogênio de duas outras moléculas de água e os átomos de hidrogênio da maioria das moléculas estão ligados por ligações de hidrogênio aos átomos de oxigênio de duas outras moléculas de água. Portanto, as moléculas de água líquida formam uma rede móvel: a maioria das moléculas de água interage, principalmente, através de ligações de hidrogênio, com quatro moléculas vizinhas orientadas tetraedricamente. A rede não é rígida e mudanças de vizinhos ocorrem rapidamente, por causa do movimento térmico.

Vamos considerar o que acontece se uma molécula tal como o propano ( $C_3H_6$ ) é introduzido dentro desta rede. Um buraco é criado; algumas ligações de hidrogênio na rede

original são quebradas. O  $C_3H_6$  não interage com a água fortemente, uma vez que não forma ligações de hidrogênio. As moléculas de água em torno da molécula de  $C_3H_6$  devem ser rearranjadas de maneira que reformem as ligações de hidrogênio que foram destruídas pela molécula do hidrocarboneto. O resultado líquido é que moléculas de água em torno do  $C_3H_6$  realmente tornam-se mais ordenadas. Desde que há pouca mudança no número de ligações de hidrogênio, a mudança de entalpia ( $\Delta H^0$ ) é pequena. A ordenação das moléculas de água em torno da molécula do hidrocarboneto, porém, está associada com uma mudança de entropia ( $\Delta S^0$ ) negativa. Essas interpretações são consistentes com os dados experimentais (TINOCO Jr. et al. (1995)), a seguir:



Em termos formais (VAN HOLD et al. (1998)), a origem do efeito hidrofóbico tem sido interpretada com base nas moléculas de água da primeira camada de hidratação, formando uma estrutura de moléculas de água clatrada<sup>2</sup> como uma gaiola altamente estática, que cerca as superfícies expostas de átomos não-polares. As interações de van der Waals entre o solvente e os átomos hidratados são favoráveis, mas a perda em entropia dessas moléculas de água imobilizadas é desfavorável. A estimativa atual é que o número de graus de liberdade para cada molécula encerrada dentro de uma estrutura como clatrado é reduzido por um fator de dois.

O modelo UNIFAC e suas várias versões adotam a concepção de que uma molécula é constituída por um conjunto de grupos funcionais independentes e uma mistura é considerada uma mistura desses grupos funcionais. Estes modelos empregam um termo combinatorial que depende do volume e área de superfície de cada molécula para representar a contribuição entrópica e um termo residual que é controlado principalmente pelo parâmetro de interação de energia entre grupos diferentes. Para levar em consideração o efeito hidrofóbico, fator responsável pela dificuldade apresentada por esses modelos em predizer os valores de  $\gamma^\infty$  com a exatidão necessária, neste trabalho é proposto um modelo através do qual uma correção, usando parâmetros hidrofóbicos para grupos selecionados, foi implementada para a parte combinatorial do modelo UNIFAC modificado (GMEHLING et al. (1993)). Os

---

<sup>2</sup> composto químico clatrado: composto químico que não é mantido unido por forças de valência, mas sim, através de aprisionamento molecular.

parâmetros desse modelo foram ajustados a partir de dados experimentais de  $\gamma^\infty$  disponíveis na literatura.

## 2 – REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 – O método UNIFAC

UNIFAC (UNiversal Functional Activity Coefficient model) foi desenvolvido por FREDENSLUND et al. (1975). É um exemplo de um método de contribuição de grupos aplicável para a predição de coeficientes de atividade<sup>1</sup> para a fase líquida.

A idéia fundamental é que a mistura líquida é considerada uma solução de grupos estruturais, tais como CH<sub>3</sub>, OH e outros (em vez de constituída de moléculas inteiras) e, estes, quando agrupados formam as moléculas das substâncias em consideração. As propriedades da mistura são, então, calculadas das propriedades dos grupos em vez das propriedades das moléculas.

Em conceito, o modelo UNIFAC segue o modelo ASOG de DERR & DEAL (1969) apud FREDENSLUND et al. (1975), nos quais coeficientes de atividade em misturas estão relacionados a interações entre grupos estruturais. O método requer o seguinte:

- o ajuste apropriado de parâmetros, usando coeficientes de atividade obtidos experimentalmente, para caracterizar interações entre pares de grupos estruturais em sistemas não-eletrolíticos e,
- mediante o uso dos parâmetros ajustados predizer coeficientes de atividades para outros sistemas que ainda não tenham sido estudados experimentalmente, mas que contém os mesmos grupos funcionais.

DERR & DEAL (1969) apud FREDENSLUND et al. (1975) separaram o coeficiente de atividade em duas partes: uma parte fornece a contribuição devido a diferenças em tamanho molecular e a outra parte fornece a contribuição devido a interações moleculares. A primeira parte foi arbitrariamente estimada usando a equação atérmica de Flory-Huggins. Para estimar a segunda parte, foi escolhida a equação de Wilson aplicada para grupos funcionais.

---

<sup>1</sup> O coeficiente de atividade,  $\gamma$ , mede o desvio da idealidade de um componente em solução.

Muito da arbitrariedade do modelo ASOG foi removida pela combinação do conceito de solução de grupo com a equação UNIQUAC (UNIversal Quase Chemical model). O modelo UNIQUAC é formado de duas partes:

- 1) Uma contribuição devido a diferenças em tamanhos e formas das moléculas (parte configuracional ou combinatorial).
- 2) Uma contribuição devido a interações energéticas entre as moléculas (parte residual).

ABRAMS & PRAUSNITZ (1975) apud FREDENSLUND et al. (1975) mostraram que a equação UNIQUAC é adequada para a representação de ambos: equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido, para misturas binárias e multicomponentes de sistemas não-eletrolíticos, tais como: hidrocarbonetos, cetonas, ésteres, água, aminas, álcoois, nitrilas etc. Em uma mistura multicomponente, a equação UNIQUAC para o coeficiente de atividade para o componente molecular  $i$ , é a seguinte (FREDENSLUND et al. (1975)):

$$\ln \gamma_i = \underbrace{\ln \gamma_i^C}_{\text{combinatorial}} + \underbrace{\ln \gamma_i^R}_{\text{residual}} \quad (1)$$

em que

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2)$$

e

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \left( \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \quad (3)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 10 \quad (3.1)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}; \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.2)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left( - \left[ \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right] \right) \quad (3.3)$$

Nessas equações,  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ ; os somatórios nas Equações (2) e (3) são sobre todos os componentes, incluindo o componente  $i$ ;  $\theta_i$  é a fração de área e  $\varphi_i$  é a fração de segmento, que é, de certo modo, similar à fração de volume. Parâmetros de componente puro  $r_i$  e  $q_i$  são, respectivamente, medidas de volume molecular e área de superfície molecular de van der Waals.

Os dois parâmetros binários de energia  $\tau_{ij}$  e  $\tau_{ji}$ , que aparecem na Equação (3), são parâmetros ajustáveis e devem ser avaliados de dados experimentais de equilíbrio de fases. Como indicado por ABRAMS & PRAUSNITZ (1975) apud FREDENSLUND et al. (1975), nenhum parâmetro ternário (ou superior) é requerido para sistemas contendo três ou mais componentes.

No método UNIFAC, à parte combinatorial dos coeficientes de atividade do modelo UNIQUAC (Equação (2)) é usada diretamente. Somente propriedades de componente puro fazem parte desta equação. Parâmetros,  $r_i$  e  $q_i$ , são calculados como a soma do parâmetro de volume,  $R_k$ , e parâmetro de área,  $Q_k$ , do grupo, respectivamente. A Tabela 1 mostra os parâmetros  $R_k$  e  $Q_k$  do modelo UNIFAC, para alguns grupos funcionais.

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad \text{e} \quad q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad (4)$$

em que  $v_k^i$ , sempre um inteiro, é o número de grupos do tipo  $k$  na molécula  $i$ . Parâmetros de grupo  $R_k$  e  $Q_k$  são obtidos do volume e áreas de superfície de van der Waals,  $V_{wk}$  e  $A_{wk}$ , dado por BONDI (1968) apud FREDENSLUND et al. (1975):

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \quad \text{e} \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \cdot 10^9} \quad (5)$$

os fatores de normalização 15,17 e  $2,5 \cdot 10^9$  são explicados em ABRAMS & PRAUSNITZ (1975) apud FREDENSLUND et al. (1975).

A parte residual do coeficiente de atividade, Equação (3), é substituída pelo conceito de solução de grupos. Em vez da Equação (3), tem-se que (FREDENSLUND et al. (1975)):

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i \right] \quad (6)$$

todos os grupos

em que  $\Gamma_k$  é o coeficiente de atividade residual do grupo e  $\Gamma_k^i$  é o coeficiente de atividade residual do grupo  $k$  em uma solução de referência contendo somente moléculas do tipo  $i$ . Na Equação (6), o termo  $\ln\Gamma_k^i$  é necessário para atingir a normalização, uma vez que o coeficiente de atividade torna-se unitário quando  $x_i \rightarrow 1$ . O coeficiente de atividade para o grupo  $k$  na molécula  $i$  depende da molécula  $i$  em que  $k$  está situado. Por exemplo,  $\ln\Gamma_k^i$  para o grupo COH no etanol (1CH<sub>3</sub>, 1COH), refere-se a uma solução contendo cinquenta por cento de grupo COH e cinquenta por cento de grupo CH<sub>3</sub> na temperatura da mistura, enquanto que  $\ln\Gamma_k^i$  para o grupo COH no n-butanol (1CH<sub>3</sub>, 2CH<sub>2</sub>, 1COH) refere-se a uma solução contendo vinte e cinco por cento de grupo COH, cinquenta por cento de grupo CH<sub>2</sub> e vinte e cinco por cento de grupo CH<sub>3</sub>.

Tabela 1. Parâmetros de volume,  $R_k$ , e área superficial,  $Q_k$ , de grupo, para o modelo UNIFAC original (GMEHLING et al. (1982)).

Grupo Principal	Subgrupo	$R_k$	$Q_k$	Exemplo
CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	0,9011	0,8480	n-hexano: 4CH <sub>2</sub> + 2CH <sub>3</sub>
	CH <sub>2</sub>	0,6744	0,5400	
CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	2,8700	2,4100	Clorofórmio: 1CHCl <sub>3</sub>
CCl <sub>2</sub>	CHCl <sub>2</sub>	2,0606	1,6840	1,1-dicloroetano: 1CH <sub>3</sub> + 1CHCl <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,2564	1,9880	diclorometano: 1CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
CCl	CH <sub>2</sub> Cl	1,4654	1,2640	1,2-dicloropropano: 1CH <sub>2</sub> Cl + CHCl + CH <sub>3</sub>
	CHCl	1,2380	0,9520	
CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	1,6724	0,5400	2-butanona: 1CH <sub>3</sub> CO + 1CH <sub>3</sub> + 1CH <sub>2</sub>
CCOO	CH <sub>3</sub> COO	1,9031	1,7280	acetato de butila: 1CH <sub>3</sub> COO + 1CH <sub>3</sub> + 3CH <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	0,9200	1,40000	1H <sub>2</sub> O

O coeficiente de atividade  $\Gamma_k$  é encontrado de uma expressão similar a Equação (3):

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \left( \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right) \right] \quad (7)$$

A Equação (7) também aplica-se para  $\ln \Gamma_k^i$ . Na Equação (7)  $\theta_m$  é a fração de área do grupo m e as somas são sobre todos grupos diferentes.  $\theta_m$  é calculado de maneira similar ao  $\theta_i$ :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (8)$$

em que  $X_m$  é a fração molar do grupo m na mistura.

O parâmetro de interação de grupo  $\psi_{mn}$  é dado por

$$\psi_{mn} = \exp \left( - \left[ \frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right] \right) = \exp \left( - \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (9)$$

onde  $U_{mn}$  é uma medida da energia de interação entre grupos m e n. Os parâmetros de interação de grupo  $a_{mn}$  (dois parâmetros por mistura binária de grupos) são os parâmetros que devem ser quantificados a partir do ajuste de dados experimentais do equilíbrio de fases em consideração. Note que a unidade de  $a_{mn}$  é Kelvin e que  $a_{mn} \neq a_{nm}$ . Parâmetros  $a_{mn}$  e  $a_{nm}$  foram obtidos de uma base de dados usando uma ampla faixa de resultados experimentais. Alguns valores são dados na Tabela 2.

A contribuição combinatorial para o coeficiente de atividade, Equação (2), depende somente do tamanho e forma das moléculas presentes. Para moléculas de cadeia grande,  $q_i / r_i \rightarrow 1$ , e nesse limite, a Equação (2) reduz-se para a equação de Flory-Huggins usada no método ASOG.

A contribuição residual para o coeficiente de atividade, Equações (6) e (7) depende das áreas dos grupos e interações entre os grupos. Quando todas as áreas dos grupos são iguais, as Equações (6) e (7) são similares àquelas usadas no método ASOG.

Tabela 2. Parâmetro de interação de grupo,  $a_{mn}$ , em Kelvin, para o modelo UNIFAC original (GMEHLING et al. (1982)).

Grupo Principal → ↓	CH <sub>2</sub>	CCl <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub>	CCl	CH <sub>2</sub> CO	CCOO	H <sub>2</sub> O
CH <sub>2</sub>	----	24,90	53,76	35,93	476,40	232,10	1318,00
CCl <sub>3</sub>	36,70	----	0,00	-157,10	552,10	176,50	826,70
CCl <sub>2</sub>	34,01	0,00	----	-84,53	423,20	-132,90	708,7
CCl	91,46	249,2	108,30	----	286,30	n.a.	698,20
CH <sub>2</sub> CO	26,76	-354,60	-284,00	-191,70	----	-213,70	472,50
CCOO	114,80	-209,70	108,90	n.a.	372,20	----	10000,00
H <sub>2</sub> O	300,00	353,7	370,4	325,4	-195,40	14,42	----

<sup>a</sup> n.a. = não disponível

## 2.2 - Modelo UNIFAC Modificado

O modelo UNIFAC modificado, conforme extraído da referência de GMEHLING et al. (1993), será descrito a seguir. Neste modelo, à parte combinatorial foi mudada de uma maneira empírica para tornar possível o tratamento de compostos muito diferentes em tamanho:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left( \frac{V_i}{F_i} \right) \right) \quad (10)$$

O parâmetro  $V_i'$  pode ser calculado usando os volumes relativos de van der Waals,  $R_k$ , dos diferentes grupos.

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (11)$$

Todos os outros parâmetros possuem a mesma nomenclatura que o modelo UNIFAC original (GMEHLING et al. (1993)) e são calculados da mesma maneira, isto é:

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_i x_i r_i} \quad (12)$$

$$r_i = \sum v_k^{(i)} R_k \quad (13)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (14)$$

$$q_i = \sum v_k^{(i)} Q_k \quad (15)$$

Valores de  $R_k$  e  $Q_k$ , encontram-se na Tabela 3.

A parte residual pode ser obtida usando as seguintes relações:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (16)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left( \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (17)$$

Por meio da qual fração de área de grupo,  $\Theta_m$ , e fração molar de grupo,  $X_m$ , são dados pelas seguintes equações:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (18)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_{mj} X_j}{\sum_j \sum_n v_{nj} X_j} \quad (19)$$

Em comparação ao método UNIFAC original, somente as propriedades de van der Waals mudaram ligeiramente, ao mesmo tempo parâmetros dependentes da temperatura foram introduzidos para permitir um melhor ajuste do comportamento real dos coeficientes de atividade, como uma função da temperatura.

$$\psi_{mn} = \exp \left\{ - \left( \frac{a_{mn} + b_{mn} T + c_{mn} T^2}{T} \right) \right\} \quad (20)$$

Exemplos de valores dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$ , para alguns grupos funcionais, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3. Parâmetros de volume,  $R_k$ , e área superficial,  $Q_k$ , de grupo para o modelo UNIFAC modificado (GMEHLING et al. (1993))

Grupo Principal	Subgrupo	$R_k$	$Q_k$	Exemplo
CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	0,6325	1,0608	n-hexano: 4CH <sub>2</sub> + 2CH <sub>3</sub>
	CH <sub>2</sub>	0,6325	0,7081	
CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	2,4500	2,8912	Clorofórmio: 1CHCl <sub>3</sub>
CCl <sub>2</sub>	CHCl <sub>2</sub>	1,8000	2,1473	1,1-dicloroetano: 1CH <sub>3</sub> + 1CHCl <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,8000	2,5000	dicloroetano: 1CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
CCl	CH <sub>2</sub> Cl	0,9919	1,3654	1,2-dicloropropano: 1CH <sub>2</sub> Cl + CHCl + CH <sub>3</sub>
	CHCl	0,9919	1,0127	
CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	1,7048	1,6700	2-butanona: 1CH <sub>3</sub> CO + 1CH <sub>3</sub> + 1CH <sub>2</sub>
CCOO	CH <sub>3</sub> COO	1,2700	1,6286	acetato de butila: 1CH <sub>3</sub> COO + 1CH <sub>3</sub> + 3CH <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1,7334	2,4561	1H <sub>2</sub> O

Tabela 4. Parâmetro de interação de grupo para o modelo UNIFAC modificado (GMEHLING et al. (1993)).

n	m	$a_{nm}$ (K)	$b_{nm}$	$c_{nm}(K^{-1})$	$a_{mn}$ (K)	$b_{mn}$	$c_{mn}(K^{-1})$
CH <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	164,25	-0,2683	0,0	-44,069	0,02778	0,0
CH <sub>2</sub>	CCl <sub>2</sub>	-233,66	1,2561	0,0	311,55	-1,1856	0,0
CH <sub>2</sub>	CCl	401	-0,7277	0,0	-65,685	0,07409	0,0
CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CO	433,60	0,1473	0,0	199,00	-0,8709	0,0
CH <sub>2</sub>	CCOO	98,656	1,9294	-0,003133	632,22	-3,3912	0,003928
CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1391,3	-3,6156	0,001144	-17,253	0,8389	0,0009021
CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub>	7,3664	0,4046	0,0	-1,6641	-0,3783	0,0
CHCl <sub>3</sub>	CCl	207,12	-0,4396	0,0	-175,29	0,3275	0,0
CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CO	-497,98	0,7972	0,0002982	945,14	-3,8168	0,004535
CHCl <sub>3</sub>	CCOO	-579,11	0,9455	0,0	966,35	-2,1861	0,0
CHCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	-523,80	3,1580	0,0	509,30	-0,2900	0,0
CCl <sub>2</sub>	CCl	-66,210	0,0	0,0	70,79	0,0	0,0
CCl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CO	55,27	0,0	0,0	-99,976	0,0	0,0
CCl <sub>2</sub>	CCOO	-461,35	1,8569	0,0	168,17	-1,05336	0,0
CCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	748,20	-1,3190	0,0	134,10	0,9495	0,0
CCl	CH <sub>2</sub> CO	55,270	0,0	0,0	-99,976	0,0	0,0
CCl	CCOO	48,852	0,0	0,0	-49,339	0,0	0,0

Continua

Continuação

CCI	H <sub>2</sub> O	313,30	-0,5041	0,0	86,69	1,5920	0,0
CH <sub>2</sub> CO	CCOO	-16,486	-0,2792	0,0	33,415	0,2191	0,0
CH <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> O	770,60	-0,5873	-0,003252	190,50	-3,6690	0,008838
CCOO	H <sub>2</sub> O	-675,50	3,6090	0,0	322,30	-1,3050	0,0

### 2.3 – Um método tipo UNIFAC melhorado

KOJIMA et al. (1998) apresentaram uma nova aproximação para o cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita em soluções aquosas altamente não-ideais. Grupos tipo mistura foram introduzidos ao modelo UNIFAC modificado (GMEHLING et al. (1993)). O grupo tipo-mistura é um grupo hipotético e específico para cada sistema; por exemplo, como foi definido pelos autores citados, o grupo  $\text{CH}_2^*$ , para misturas de água e n-alcenos e, o grupo  $\text{CH}_2^*(\text{OH})$ , para misturas de água e álcool. Esses grupos foram considerados para fazer correções para efeitos hidrofóbicos específicos e foi assumido que houvesse a interação apenas com a água. Assim, num sistema composto por uma mistura de n-alcenos e água, além das interações que, normalmente, já existem, tal como é tratado pelos modelos UNIFAC, tem-se, também, a interação de grupos de mistura com a água como ilustra a Figura 1, a seguir.

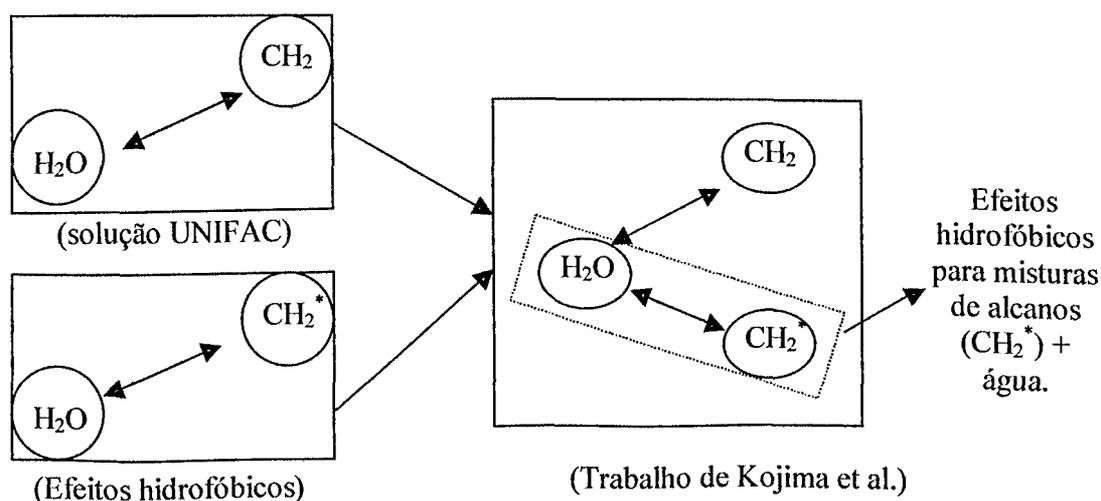


Fig. 1. O procedimento fundamental do método de Kojima et al. (1998) para misturas de n-alcenos e água.

O procedimento de cálculo é similar ao do UNIFAC normal, com apenas uma ligeira diferença no cálculo da contribuição residual de grupos tipo mistura.

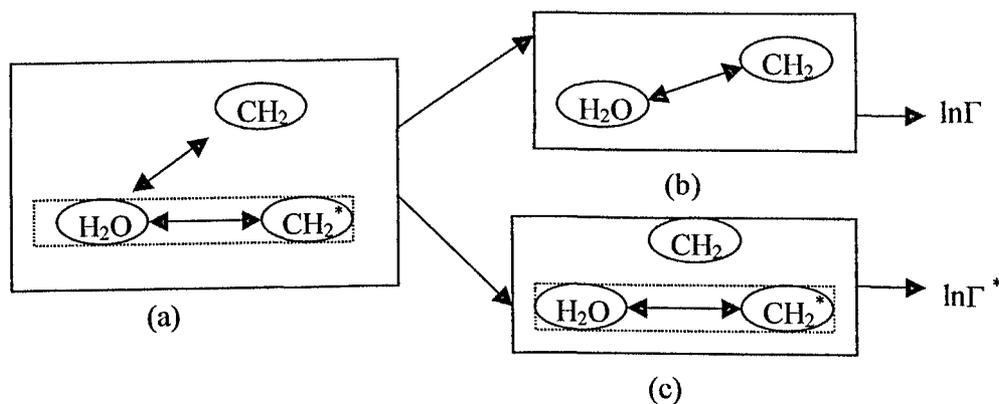


Fig. 2. Procedimento de cálculo do método de KOJIMA et al. (1998) para misturas de n-alcenos e água.

Matematicamente, a formulação do método de KOJIMA et al. (1998) é a seguinte:

(1) A contribuição combinatorial

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k + \sum v_j^{(i)*} R_j^*$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k + \sum v_j^{(i)*} Q_j^*$$

$\longleftrightarrow$        $\longleftrightarrow$   
 Original      Adicional

em que  $v_j^{(i)*}$  indica o número de grupos tipo-mistura  $j$  na molécula  $i$ ,  $R_j^*$  e  $Q_j^*$  são os parâmetros de volume e superfície “aparente” do grupo tipo-mistura  $j$ , respectivamente.

(2) A contribuição residual:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) + \sum v_j^{(i)*} \ln \Gamma_j^*$$

$\longleftrightarrow$        $\longleftrightarrow$   
 Original      Adicional

em que,  $k$  refere-se aos grupos UNIFAC original e  $j$  indica o grupo tipo-mistura com H<sub>2</sub>O (água).

Para o cálculo da contribuição residual,  $\ln \gamma_i^R$ , o procedimento geral pode ser dividido em duas etapas:

- Etapa 1, como mostrado na Fig. 2 - parte b, é o procedimento do UNIFAC original para o cálculo de  $\ln \Gamma_i$ .
- Etapa 2, como mostrado na Fig. 2 - parte c, é o procedimento adicional para obter  $\ln \Gamma_i^*$ . Em que  $\ln \Gamma_i^*$  tem a mesma forma da expressão que o  $\ln \Gamma_i$ , a única diferença é que todos os parâmetros de interação ( $a_{mn}$ ,  $b_{mn}$  e  $c_{mn}$ ) são assumidos nulos, exceto para o grupo tipo-mistura e a água. Uma das razões para tal declaração é a de que as contribuições de interação entre os grupos UNIFAC original já são calculadas na etapa 1 e a outra é apenas por questão de simplicidade (KOJIMA et al. (1998)).

Os valores dos parâmetros do modelo de KOJIMA et al (1998). são indicados nas Tabelas 5 a seguir:

Tabela 5 Valores de  $R_j^*$  e  $Q_j^*$  para grupos tipo-mistura e parâmetros de interação entre os grupos tipo-mistura e a água (KOJIMA et al. (1998))

	$R_j^*$	$Q_j^*$	$a_{mn}$ (K)	$b_{mn}$	$c_{mn}$ (K <sup>-1</sup> )
CH <sub>2</sub> <sup>*</sup>	-0,29469	3,4504.10 <sup>-2</sup>	-	-	-
CH <sub>2</sub> (OH)	1,6672	1,9243	-	-	-
CH <sub>2</sub> <sup>*</sup> /H <sub>2</sub> O	-	-	1525,5	-5,8961	0
H <sub>2</sub> O/CH <sub>2</sub> <sup>*</sup>	-	-	-7461,1	26,908	0
CH <sub>2</sub> (OH)/H <sub>2</sub> O	-	-	-215,98	0,21051	0
H <sub>2</sub> O/CH <sub>2</sub> (OH)	-	-	448,23	-0,66348	0

Os valores de  $\gamma^\infty$  calculados para as misturas estudadas por KOJIMA et al. (1998), a saber, misturas de n-alcanos/água e álcoois primários/água, foram comparados com vários métodos da literatura. Os resultados encontram-se nas Figuras 3 e 4.

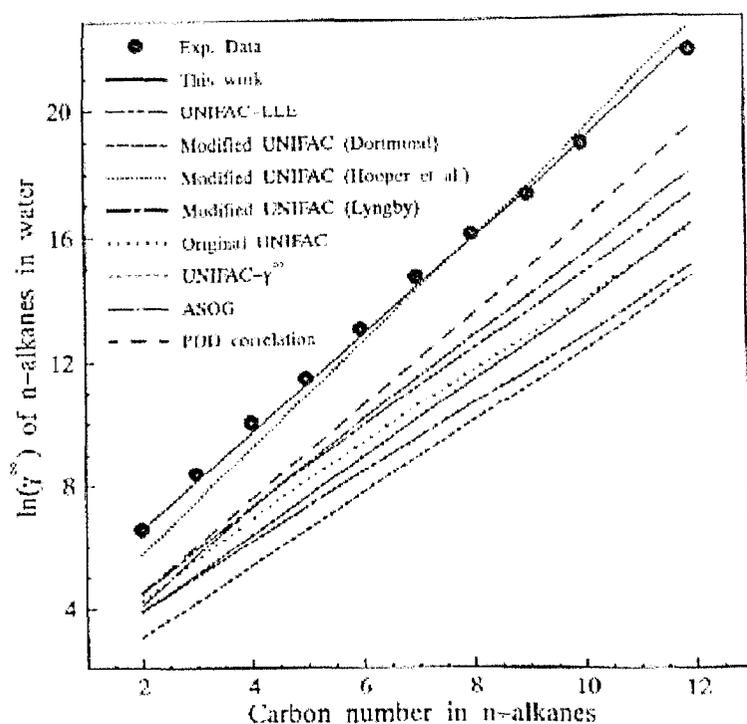


Fig. 3. Gráfico extraído de KOJIMA et al. (1998) de  $\ln \gamma^\infty$  para misturas de n-alcenos em água em função do número de carbono.

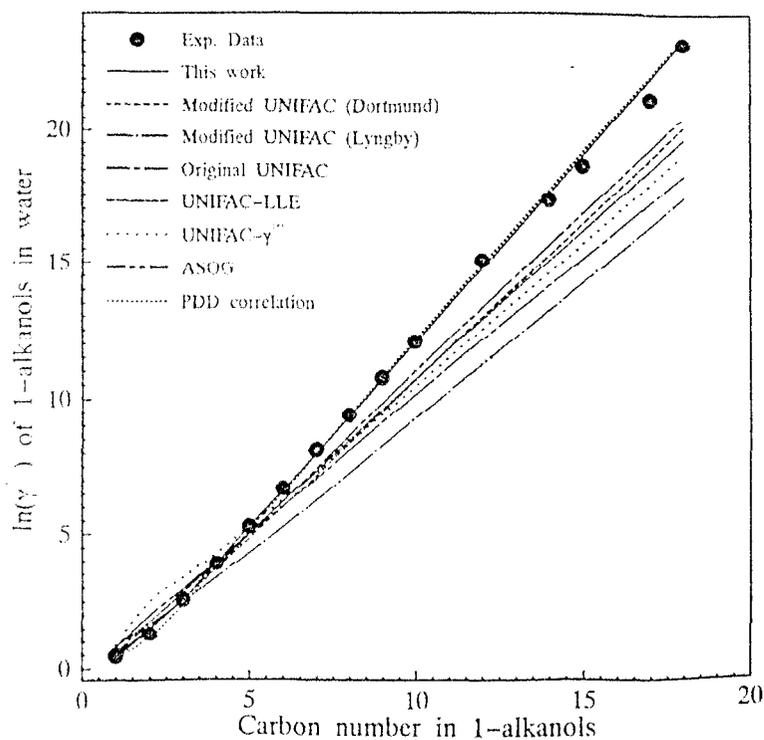


Fig. 4. Gráfico extraído de KOJIMA et al. (1998) de  $\ln \gamma^\infty$  para misturas de álcoois em água em função do número de carbono.

## 2.4 – Determinação da concentração de poluentes químicos

O meio ambiente consiste de ar, água, solo, sedimento e biota (seres vivos) se constituindo em um sistema complexo para ser modelado. Um modelo, que teve algum sucesso, foi o modelo de equilíbrio de fases proposto por MACKAY (1991) apud SANDLER (1999). A suposição deste modelo é que uma substância química que tem uma vida longa no ambiente, por exemplo o pesticida DDT, policlorados bifenila (ou PCBs) e dioxin, atingirão um estado de equilíbrio de fase ambiental.

Para iniciar a análise termodinâmica, o ambiente é primeiro dividido em compartimentos ou regiões, em que a substância química estará, aproximadamente, homogeneamente distribuída. Esses compartimentos incluem ar e água, que são bem definidos e fáceis de incluir em um modelo, também biota (incluindo humanos), solo e sedimento, que são mais difíceis de caracterizar para a inclusão em um modelo termodinâmico.

O critério para o equilíbrio de fase de uma substância química entre quaisquer duas fases (indicadas por I e II) é (SANDLER (1999)):

$$\begin{aligned} G_{m,i}^I(T, P, x_i^I) &= G_{m,i}^{II}(T, P, x_i^{II}), \quad \text{ou} \quad \mu_i^I(T, P, x_i^I) = \mu_i^{II}(T, P, x_i^{II}), \\ \text{ou} \quad f_i^I(T, P, x_i^I) &= f_i^{II}(T, P, x_i^{II}) \end{aligned} \quad (21)$$

onde  $G_{m,i}^I$ ,  $\mu_i^I$  e  $f_i^I$  indicam a energia de Gibbs parcial molar, o potencial químico e a fugacidade, respectivamente, da substância  $i$  na solução e sobre escritos indicam o compartimento ambiental. Essas equações são equivalentes e é a equação de igualdade de fugacidades a de maior utilidade prática e, portanto, será utilizada neste trabalho.

A fugacidade de uma substância química no ar, que em condições ambientes é um gás ideal, é igual à sua pressão parcial. Assim, para um mol de ar, tem-se:

$$f_i^A(T, P, x_i^A) = x_i^A P = (C_i^A / C^A) P = C_i^A RT \quad (22)$$

Aqui,  $x_i^A$  é a fração molar da substância química  $i$  no ar,  $C_i^A$  e  $C^A$  são as concentrações molares da substância química e do ar, respectivamente,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

A fugacidade da substância química na água pode ser determinada a partir da seguinte expressão (SANDLER (1999)):

$$f_i^W(T, P, x_i^W) = x_i^W \gamma_i(T, P, x_i^W) f_i^0 = x_i^W \gamma(T, P, x_i^W) P_i^{\text{vap}} \quad (23)$$

onde o superescrito W indica a fase aquosa.  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade da substância química na água. A fugacidade da substância química i como um líquido puro,  $f_i^0$ , foi substituída pela pressão de vapor,  $P_i^{\text{vap}}$  ( $f_i^0$  pode ser substituída por  $P_i^{\text{vap}}$  se a pressão de vapor é moderada, ELLIOT & LIRA (1999)). Na maioria dos casos de interesse ambiental, a concentração da substância química (poluente) na fase aquosa é muito baixa, assim  $\gamma_i$  pode ser substituído pelo seu valor a diluição infinita,  $\gamma_i^\infty$ , isto é,

$$f_i^W(T, P, x_i^W) = x_i^W \gamma_i^\infty(T, P, x_i^W) P_i^{\text{vap}} = x_i^W H_i = C_i^W H_i' \quad (24)$$

onde  $C_i^W$  é a concentração molar da substância química na solução aquosa. Conseqüentemente, se o coeficiente de atividade a diluição infinita de uma espécie em água é conhecido, assim como sua pressão de vapor, nós podemos estimar sua fugacidade em rios lagos e oceanos. Para muitas substâncias químicas  $\gamma_i^\infty$  e  $P_i^{\text{vap}}$  não são conhecidos individualmente, mas a constante da lei de Henry sobre uma base de fração molar  $H_i$  ou sobre uma base de concentração  $H_i'$  tem sido medida.

Para uma substância orgânica na fase líquida e somente parcialmente solúvel em água, da igualdade das fugacidades para cada espécie, quando uma mistura de duas fases líquida da substância química e água é formada, tem-se (SANDLER (1999)):

$$x_i^C \gamma_i^C = x_i^W \gamma_i^W \quad (25)$$

onde o expoente C representa a fase química rica em relação à substância química i, W a fase aquosa, sendo que as pressões de vapor da substância química pura, em equilíbrio nessas fases, foram canceladas. Muitas substâncias químicas orgânicas (especialmente, as que não contém grupos hidroxila ou similares) são apenas ligeiramente solúveis em água e, também, a água não é muito solúvel nessas substâncias. Neste caso  $x_i^C$  e  $\gamma_i^C$  são aproximadamente 1 (a

fase C contém *i* praticamente puro, pois a água é muito pouco solúvel na fase C) e  $\gamma_i^W \approx \gamma_i^\infty$  (a solubilidade da substância química *i* em água é muito baixa). Neste caso, nós temos:

$$x_i^W \gamma_i^\infty = 1 \quad (26)$$

em que  $x_i^W$  é a solubilidade molar da substância química *i* na água. Conseqüentemente, para uma espécie que é líquida, quando pura, na temperatura de interesse, pode-se determinar sua solubilidade em água a partir de dados de coeficiente de atividade a diluição infinita em água e vice-versa. Basta que a solubilidade experimental seja muito baixa. Este é, usualmente, o caso para as substâncias químicas hidrofóbicas de interesse deste trabalho.

### 3 - METODOLOGIA DA PESQUISA

A metodologia desenvolvida, nesta pesquisa, e posteriormente empregada para a solução do problema de obtenção de altos coeficientes de atividade a diluição infinita será apresentada em três sub-tópicos, a saber: fonte de dados, seqüência dos fatos e estimativa de parâmetros.

#### 3.1 – Fonte de dados

O modelo proposto está fundamentado na teoria de métodos de contribuição de grupos, e foi avaliado utilizando-se dados experimentais extraídos da literatura. Foi usada uma base de dados (KOJIMA et al. (1997)), que contém aproximadamente 1500 dados de  $\gamma^\infty$  para compostos orgânicos em mistura com a água, que foram coletados de quase 100 fontes publicadas entre 1927 e 1995. Os dados experimentais encontram-se na faixa de temperatura que vai de 273 a 373 K, mas a grande maioria está realmente concentrada entre as temperaturas de 283 e 333 K. Para cada ponto experimental, outras informações tais como temperatura experimental, método de medida e fonte literária são também incluídos.

#### 3.2 – Seqüência dos fatos

A meta deste trabalho foi a de propor um modelo para determinar coeficientes de atividade a diluição infinita que proporcionasse uma segurança superior àqueles convencionais da literatura (FREDENSLUND et al. (1975); GMEHLING et al. (1993)). A investigação dos modelos tipo UNIFAC existentes, que são os mais empregados, e que, via de regra, apresentam bons resultados para o cálculo do coeficiente de atividade até valores próximos a 100 (EPAMINONDAS & DIMITRIOS (1996); FRANCO Jr. (1998)) conduziu ao destaque do trabalho de KOJIMA et al. (1998), que chamou a atenção pela exatidão dos valores obtidos, como pode ser observado nas Figuras 3 e 4.

No artigo em que KOJIMA et al. (1998) apresentaram o trabalho, os dados experimentais, necessários para o ajuste dos parâmetros adicionais do modelo não foram indicados. Isso torna impossível a reprodução desse trabalho.

Não obstante, usando-se apenas um parâmetro de interação,  $a_{mn}$ , para a interação do grupo tipo-mistura e água, a metodologia de KOJIMA et al. (1998) foi empregada, neste trabalho, para misturas de hidrocarbonetos clorados e água. Os valores calculados para os coeficientes de atividade a diluição infinita apresentaram boa concordância com os valores experimentais. Os resultados desse trabalho deram origem a um artigo, que foi apresentado no 5º Congresso Internacional sobre a aplicação de computadores para a indústria de processos (BERNARDES; FRANCO Jr. (2001)).

Os resultados deste trabalho motivaram as seguintes perguntas:

- 1) Essa metodologia é universal, isto é, proporciona bons resultados para outros tipos de mistura?
- 2) Todos os parâmetros usados no modelo de KOJIMA et al. (1998) são realmente necessários?

Visando responder à primeira pergunta, dados de misturas de n-alcanos/água foram utilizados para ajustar os novos parâmetros,  $R^*$ ,  $Q^*$  e  $a_{mn}$  (Tabela 6) para o grupo tipo-mistura  $CH_2^*$ . Estes parâmetros foram usados para o cálculo dos coeficientes de atividade a diluição infinita para as misturas de pentano/água, hexano/água e heptano/água. Os resultados, calculados e experimentais, foram comparados através dos desvios relativos (ao experimental) mostrando avanços em relação à literatura, como indica a Tabela 7.

Tabela 6. Valores de  $R^*$  e  $Q^*$  para o grupo tipo-mistura  $CH_2^*$  e parâmetros de interação entre o grupo tipo-mistura  $CH_2^*$  e a água.

	$R^*$	$Q^*$	$a_{mn}$
$CH_2^*$	-0,1381	-0,2517	-
$CH_2^*/H_2O$	-	-	899,8815
$H_2O/CH_2^*$	-	-	79,8593

Tabela 7. Valores de coeficiente de atividade a diluição infinita, experimentais e calculados por métodos de contribuição de grupo como os respectivos desvios relativos para misturas de n-alcenos e a água

Soluto	Temp. (K)	$\gamma_{exp}^{\infty}$	$\gamma_{cal}^{\infty}$	Desv. rel. (%)	$\gamma_{UNIFAC\ orig}^{\infty}$	Desv. rel. (%)	$\gamma_{UNIFAC\ mod.}^{\infty}$	Desv. rel. (%)
pentano	293,15	945	912	3,49	3413	261	2024	114
	303,15	796	828	3,86	3033	281	1819	128,5
hexano	293,15	2940	2592*	11,84	11399	288	7030	139
	303,15	2225	2321*	4,31	9939	347	6208	179
heptano	293,15	8050	7489	6,97	37293	363	24481	204
	303,15	6160	6612	7,34	31899	418	21238	245

\* valores preditos (os valores experimentais do sistema hexano/água não foram usados no ajuste dos parâmetros)

Com relação à segunda pergunta, tomou-se como base dois fatores:

(1) no modelo UNIFAC, os efeitos entrópicos são considerados pela parte combinatorial e,  
 (2) pelo que ficou demonstrado através do trabalho de KOJIMA et al. (1998), a dificuldade para os modelos tipo UNIFAC para o cálculo de coeficientes de atividade a diluição infinita, em sistemas aquosos, está ligada diretamente aos efeitos hidrofóbicos específicos. A partir daí, procurou-se conhecer mais sobre os tais efeitos hidrofóbicos e foi quando, a chave para considerar o efeito do número de parâmetros no modelo foi encontrada, pois a partir da literatura especializada verificou-se que os efeitos hidrofóbicos são dirigidos por efeitos entrópicos (VAN HOLD et al (1998)). Fazendo a ligação desses fatores, resolveu-se trabalhar apenas com a parte combinatorial dos modelos tipo UNIFAC, efetuando nesta, uma correção para o cálculo dos coeficientes de atividade a diluição infinita.

A modificação foi implementada de acordo com as seguintes etapas:

1) Introduziu-se parâmetros hidrofóbicos ( $R^{\#}$  e  $Q^{\#}$ ) na parte combinatorial do modelo UNIFAC modificado (GMEHLING et al. (1993)), para grupos selecionados de funções químicas específicas.

Como critério para selecionar os grupos considerou-se: a força de interação do grupo (este foi o caso para hidrocarbonetos clorados, cetonas e ésteres) e a quantidade com que os mesmos aparecem nas moléculas, como o caso do  $\text{CH}_2$  para os *n*-alcanos.

2) Por questão de simplicidade, a forma das equações do modelo UNIFAC modificado (GMEHLING et al. (1993)), bem como o parâmetro de energia ( $\psi_{mn}$ ), foram mantidos.

3) O procedimento de cálculo, esquematizado na Fig. 4, é quase o mesmo do UNIFAC modificado (GMEHLING (1993)); há apenas uma ligeira diferença no cálculo do  $r_i$  e do  $q_i$  da contribuição combinatorial como mostram as equações contidas na Fig. 4.

4) Os novos parâmetros  $R^\#$  e  $Q^\#$  foram ajustados utilizando pontos experimentais e, posteriormente, utilizados no cálculo e na predição de coeficientes de atividade a diluição infinita para outros sistemas distintos.

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k + \sum_j \nu_j^{(i)\#} R_j^\# \quad (27)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k + \sum_j \nu_j^{(i)\#} Q_j^\# \quad (28)$$

Original      Adicional

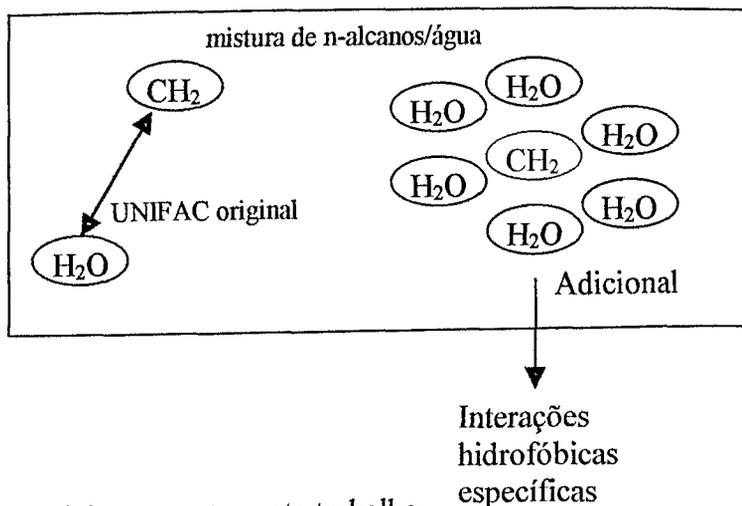


Fig. 5. Procedimento de cálculo do modelo proposto neste trabalho.

De acordo com a Figura 4, observa-se que grupos hidrofóbicos, como o  $\text{CH}_2$ , ao serem adicionados em água, ficam circundados por moléculas de água, que estão dispostas em uma estrutura altamente ordenada como uma gaiola. Essa gaiola, freqüentemente com faces pentagonais, é similar a uma das formas do gelo. A imobilização de um número grande de moléculas de água deve corresponder a um decréscimo em entropia.

### 3.3 - ESTIMATIVA DE PARÂMETROS

Os parâmetros hidrofóbicos ( $R_j^\#$  e  $Q_j^\#$ ) do modelo proposto por este trabalho foram estimados e encontram-se na Tabela 7. Foi utilizado o método de Marquardt (ENGLEZOS; KALOGERAKIS (2001)), implementado pela função embutida *lsqnonlin* do MATLAB 6 (ANEXO II), para minimizar a somas de diferenças de mínimos quadrados de  $\ln \gamma^\infty$  entre valores calculados e experimentais de acordo com a seguinte função objetivo:

$$F = \sum (\ln \gamma_{i,\text{cal}}^\infty - \ln \gamma_{i,\text{exp}}^\infty)^2 \quad (29)$$

A razão principal para a seleção de  $\ln \gamma^\infty$  e não  $\gamma^\infty$  para ser usado na função objetivo (F) é o valor numericamente grande de coeficientes de atividade a diluição infinita em soluções aquosas diluídas.

A escolha de dados experimentais a serem usados para o ajuste dos parâmetros foi realmente um trabalho muito difícil devido à falta de um teste de acuidade, limitação de dados disponíveis e a grande dispersão dos mesmos, quando disponíveis a partir de técnicas de medições diferentes, como ilustra a Fig. 5. Sempre que possível, o critério para a seleção dos dados envolveu:

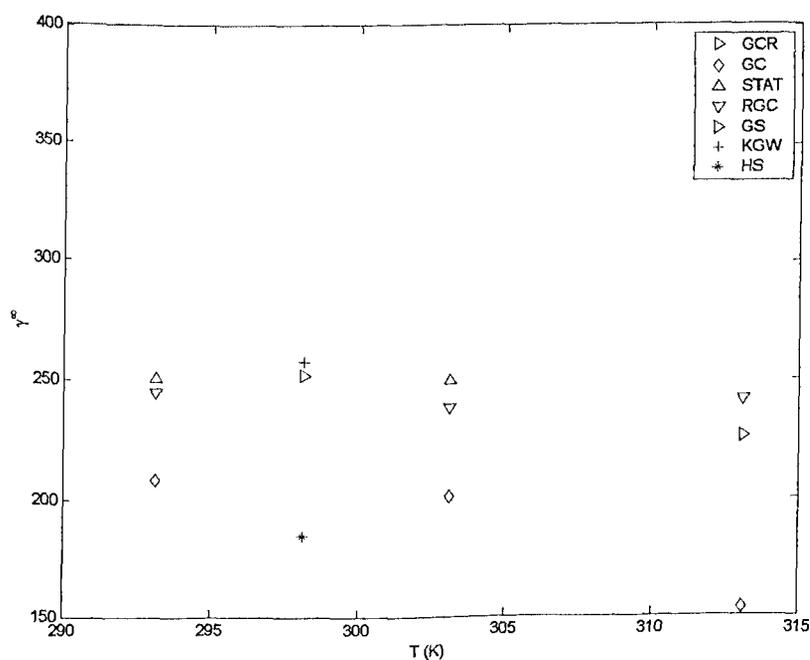
- (1) uso de dados medidos por uma única técnica de medida tipo GC, STAT, HS ou GS;
- (2) comparação com outras fontes e;
- (3) verificação através da construção de gráficos dos dados em função do inverso da temperatura ( $1/T$ ) uma vez que pela equação:

$$d \ln \gamma_i^\infty / d(1/T) = (\bar{H}_i^\infty - H_i^0) / R = \Delta \bar{H}_i^\infty / R \quad (30)$$

deve-se esperar, em faixas pequenas de temperaturas, uma relação quase linear entre  $\ln \gamma_i^\infty$  e  $1/T$  (Figura 6).

Tabela 8. Valores de  $R_k^\#$  e  $Q_k^\#$ , parâmetros hidrofóbicos, para grupos selecionados

Grupos	$R_k^\#$	$Q_k^\#$
<b>Para os derivados halogenados</b>		
CHCl <sub>3</sub>	0,80414	1,1723
CHCl <sub>2</sub>	1,6588	2,6344
CH <sub>2</sub> Cl	1,0005	0,99956
CHCl	0,41856	1,5438
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,1397	0,8789
CH <sub>3</sub>	1,6357	0,29367
<b>Para n-alcenos</b>		
CH <sub>2</sub>	4,6022	5,2150
<b>Para cetonas</b>		
CH <sub>3</sub> CO	-3,1948	-4,0304
<b>Para ésteres</b>		
CHCOO	-3,1126	-4,1859

Fig. 6. Gráfico de dados experimentais, usando técnicas de medidas diferentes de coeficientes de atividade a diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ), versus T para o diclorometano.

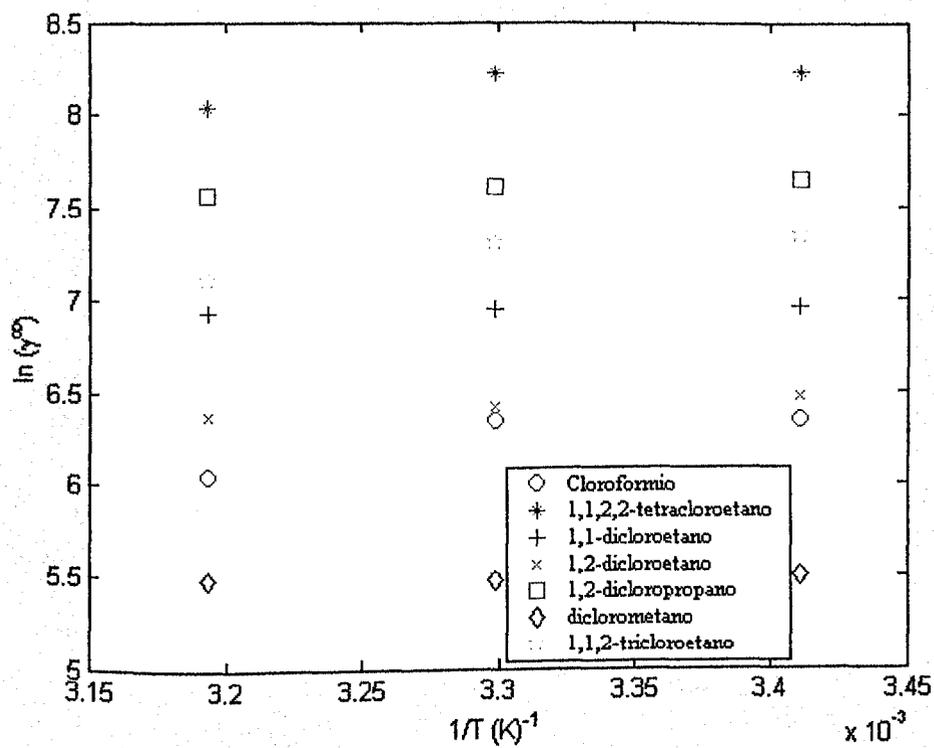


Fig. 7 Gráfico utilizado para a escolha de dados.

#### 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados calculados e preditos (isto é, valores calculados para sistemas cujos dados não foram usados no ajuste dos parâmetros) para os coeficientes de atividade a diluição infinita foram criticamente comparados com dados experimentais, UNIFAC original e UNIFAC modificado (GMEHLING et al. (1993)), conforme a Tabela 9.

Desvios relativos do valor do coeficiente de atividade a diluição infinita foram calculados em relação ao valor experimental e utilizados como critério de comparação; estão relacionados na Tabela 9.

Visando mostrar o comportamento dos resultados do modelo proposto frente aos métodos da literatura, as Figuras 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 17 foram construídas.

Os altos desvios relativos encontrados quando se aplicam os modelos UNIFAC original e UNIFAC modificado, motivaram o desenvolvimento do modelo proposto por este trabalho e a tabela 10 vem confirmar esta necessidade.

Observa-se, claramente, que a correção proposta na parte combinatorial do modelo UNIFAC modificado (GMEHLING (1993)) soluciona de forma efetiva o problema de determinação de altos valores de coeficiente de atividade a diluição infinita. Valores de coeficiente de atividade a diluição infinita foram calculados para misturas de hidrocarbonetos clorados e água, n-alcanos e água, cetonas e água e ésteres e água. Cabe destacar, que no caso de misturas de cetonas e água, apenas dois pontos de dados experimentais foram considerados para efeito de ilustração do método. Isso porque há uma escassez de dados com coeficientes de atividade a diluição infinita, acima de 100, para misturas de cetona e água.

Para as misturas estudadas, os desvios relativos percentuais, considerando o valor calculado, em relação ao valor experimental, pelo modelo proposto e os modelos UNIFAC original e UNIFAC modificado encontram-se dentro das seguintes faixas:

- 1) *modelo proposto*: 0,03 a 9,9, para misturas de hidrocarbonetos clorados e água; 0 a 7,8, para misturas de n-alcanos e água e 0 a 4,6 para misturas de ésteres e água;
- 2) *UNIFAC original*: 0,7 a 219, para misturas de hidrocarbonetos clorados e água; 261 a 363, para misturas de n-alcanos e água e 10,4 a 49,8 para misturas de ésteres e água;
- 3) *UNIFAC modificado*: 10 a 174, para misturas de hidrocarbonetos clorados e água; 114 a 204 para misturas de n-alcanos e água e 24 a 46 para misturas de ésteres e água.

Tabela 9. Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita, experimentais e calculados por métodos de contribuição de grupo com os respectivos desvios relativos.

Soluto	T (K)	Exp.	Mod. Prop.	Desv. Rel.(%)	UNIFAC original	Desv. Rel.(%)	UNIFAC mod.	Desv. Rel.(%)
Clorofórmio	293,15	571	589,8*	3,3	911,4	59,6	708	24
	303,15	568	521,2	8,2	816,5	43,8	625,6	10
	313,15	425	463,2	8,9	735,8	73	556	30,8
1,1,2,2-tetracloroetano	293,15	3758	4083,5	8,6	11981	218,8	10308	174
	303,15	3726	3428,9	7,9	10156	172,6	8655,6	132
	313,15	3100	2886,3*	6,8	8683,3	180	7285,8	135
1,1-dicloroetano	293,15	1046	1142,8	9,1	838,2	19,9	536	48,8
	303,15	1034	1032*	1,9	752,7	27,2	484,3	53,2
	313,15	1017	931,1	8,4	679,7	33,2	436,8	57
1,2-dicloroetano	293,15	647	654,6	1,2	704,4	8,9	563,2	13
	303,15	610	602,8	1,2	630	3,3	518,6	15
	313,15	587	557,2*	5,1	566,7	3,5	479,3	18
1,2-dicloropropano	293,15	2089	2179,5	4,3	1910	8,6	1304,2	37,6
	303,15	2006	2005,5	0,025	1694	15,6	1200	40
	313,15	1925	1845,2	4,1	1511,8	21,5	1104	42,6
Diclorometano	293,15	245	269,4	9,9	260,7	6,4	198,6	18,9
	303,15	238	243,3*	2,2	236,4	0,67	179,4	24,6
	313,15	242	220,1	9,1	215,7	10,9	162,2	33
1,1,2-tricloroetano	293,15	1540	1521,5*	1,2	2878,5	86,9	2382,4	54,7
	303,15	1472	1336,6*	9,1	2504,7	70,2	2092,9	42,2
	313,15	1220	1177,8*	3,5	2195,4	80	1844,2	51,2
Pentano	293,15	945	945	0	3412,6	261	2024	114
	303,15	796	849,5*	6,7	3033,2	281	1819	128,5
Hexano	293,15	2940	2716,8*	7,6	11399	288	7030	139
	303,15	2225	2399*	7,8	9939,4	347	6208	179
Heptano	293,15	8050	8049,8	$2,5 \cdot 10^{-3}$	37293	363	24481	204
2-hexanona	298,15	355,7	378,3	6,3	259,14	41,47	232,83	34,5
2-heptanona	298,15	1397	1287	7,9	744,66	46,7	742,89	46,8
Acetato de butila	298,15	814	814	0	729,3	10,4	656,47	24
Acetato de pentila	298,15	3233	3382,9*	4,6	2134	34	2085,5	35,5
Acetato de hexila	298,15	12490	12490,2	$1,6 \cdot 10^{-3}$	6266,7	49,8	6728	46

\* Valores preditos pelo novo modelo proposto

A faixa de temperatura e de valores para coeficientes de atividade a diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ), junto com desvios relativos médios, são apresentados na tabela 9.

Tabela 10. Faixa de temperatura e valores de  $\gamma^\infty$  e desvios relativos médios.

Mistura	Faixa de temperatura	Faixa de valores de $\gamma^\infty$	Desvio relativo médio (%) <sup>a</sup>		
			Modelo proposto	UNIFAC original	UNIFAC modificado
Hidrocarbonetos halogenados e água	293,15 – 313,15	242 a 3758	4,5	54,5	50,3
n-alcanos e água	293,15 – 303,15	945 a 8050	4,4	308	152,9
Cetonas e água	298,15	355 a 1397	7,1	44,1	40,7
Ésteres e água	298,15	814 a 3233	1,5	31,4	35,2

<sup>a</sup> Desvio relativo médio =  $\frac{1}{N} \sum \left| \frac{\gamma_{i,\text{exp}}^\infty - \gamma_{i,\text{calc}}^\infty}{\gamma_{i,\text{exp}}^\infty} \right| \times 100$ , em que  $i$  indica o componente e  $N$  o número total de dados para cada sistema estudado.

O desvio relativo médio global é 4,4% pelo modelo proposto, que demonstra avanços em relação aos valores médios, quais sejam: 109,5% e 69,8% pelos modelos UNIFAC original e UNIFAC modificado, respectivamente.

As solubilidades para hidrocarbonetos clorados foram obtidas pela Equação 26 usando os coeficientes de atividade a diluição infinita estimados pelo modelo proposto e pelos modelos UNIFAC original e UNIFAC modificado. Os valores calculados e experimentais foram comparados através do desvio absoluto conforme a Tabela 10. O desvio absoluto médio global é  $0,5 \cdot 10^{-2}$  pelo modelo proposto,  $2,1 \cdot 10^{-2}$  e  $2,0 \cdot 10^{-2}$  pelos modelos UNIFAC original e UNIFAC modificado, respectivamente. Considerando as dificuldades que são, normalmente, encontradas em determinar solubilidades em misturas muito diluídas, os valores calculados pelo modelo proposto aproximam bem com os valores experimentais.

Tabela 11. Solubilidades ( $X$ , mol %) de hidrocarbonetos clorados em água, experimental e calculada.

Composto	Temp. (K)	$X^{\text{exp.}} (\#)$	$X^{\text{cal}} \text{ de } \gamma_{\text{modelo}}^\infty$	$E_a \times 10^2$	$X^{\text{cal}} \text{ de } \gamma_{\text{UNIFAC orig.}}^\infty$	$E_a \times 10^2$	$X^{\text{cal}} \text{ de } \gamma_{\text{UNIFAC mod.}}^\infty$	$E_a \times 10^2$
1,2-dicloroetano	293,15	0,157	0,153	0,004	0,142	0,015	0,178	0,021
1,1,2-triclorometano	293,15	0,0589	0,0657	0,0068	0,0347	0,24	0,0420	0,017
1,1,2,2-tetracloroetano	293,15	0,0309	0,0245	0,0064	0,00835	0,23	0,00970	0,021
	303,15	0,0323	0,0292	0,0031	0,00985	0,22	0,0116	0,021

<sup>#</sup> Dados experimentais tomados da literatura (Bergmann & Eckert, 1991).

A leitura dos gráficos nos permite observar que:

- 1) para misturas de n-alcenos e água os modelos UNIFAC original e UNIFAC modificado superdimensionam, em todos os casos estudados, os valores de coeficientes de atividade a diluição infinita,  $\gamma^\infty$ ;
- 2) No caso de misturas de hidrocarbonetos clorados e água estudadas, os modelos UNIFAC original e UNIFAC modificado superdimensionam os valores de  $\gamma^\infty$  para os solutos: triclorometano, tetracloetano e tricloroetano, e no caso dos solutos: 1,1-dicloroetano, e 1,2-dicloropropano há subdimensionamento. Para o 1,2-dicloroetano um detalhe chama a atenção: o modelo UNIFAC original apresenta estimativas mais próximas dos valores experimentais que o modelo UNIFAC modificado. A provável razão é que dados experimentais desse soluto devam ter sido incluídos no ajuste de parâmetros para o modelo UNIFAC original;
- 3) Em relação às misturas de ésteres e água cabe destacar que o Modelo proposto (mod. prop.) apresentou, em relação aos valores experimentais (dados exp.), as melhores estimativas entre todos os sistemas explorados. Já os modelos UNIFAC – UNIFAC original (UNIFAC ori.) e UNIFAC modificado (UNIFAC mod.) – dão resultados subdimensionados.

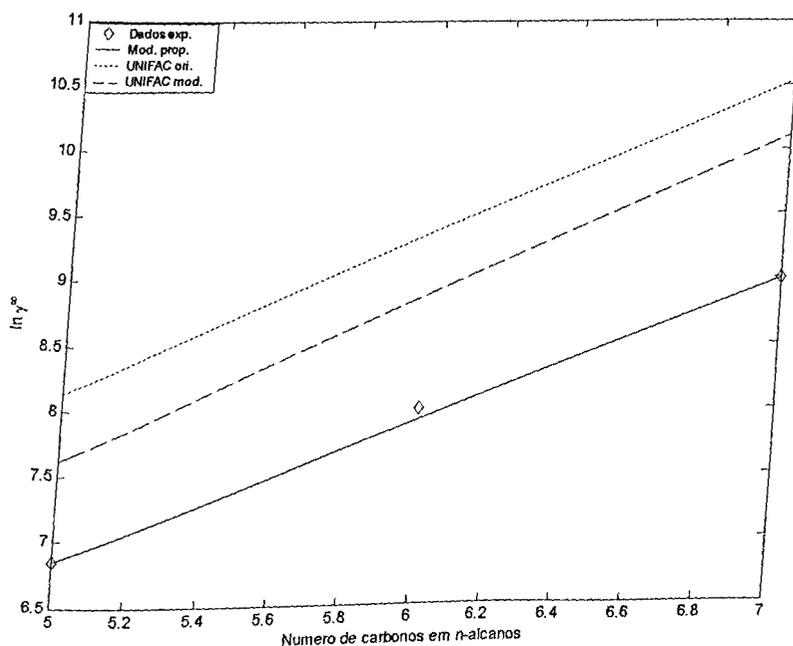


Fig. 8. Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para n-alcenos a 293,15K. Dados experimentais de Mackay e Shiu[12, 13] e Shaw[19] apud Kojima et al. (1997).

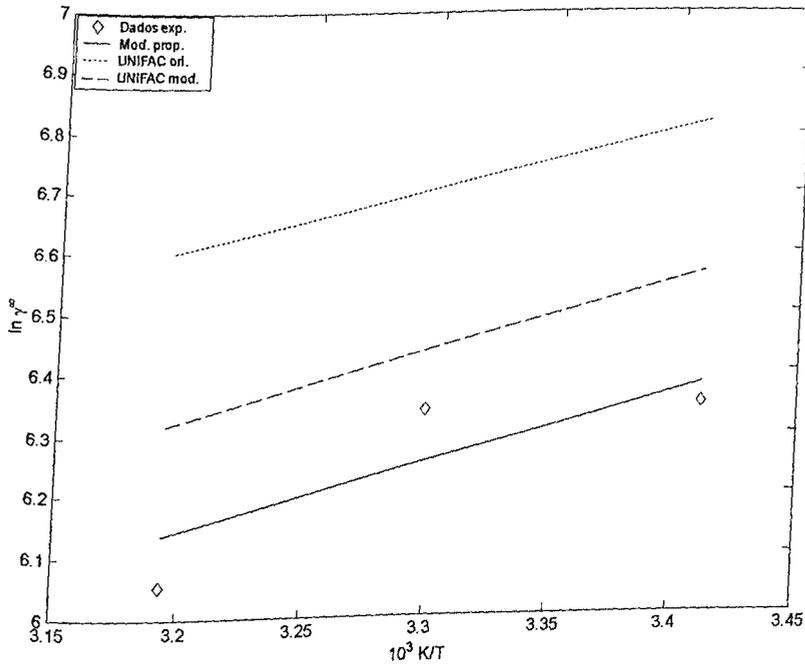


Fig. 9. Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o triclorometano em função da temperatura. Dados experimentais de Mackay e Shiu [12, 13] e Shaw[19] apud Kojima et al. (1997).

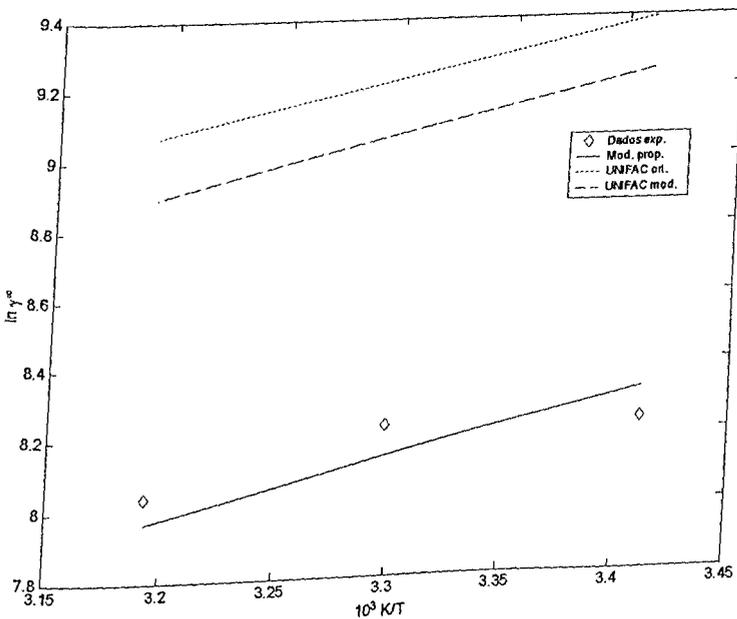


Fig. 10. Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o 1,1,2,2-tetracloroetano em função da temperatura. Dados experimentais de Mackay e Shiu [12, 13] e Shaw[19] apud Kojima et al. (1997).

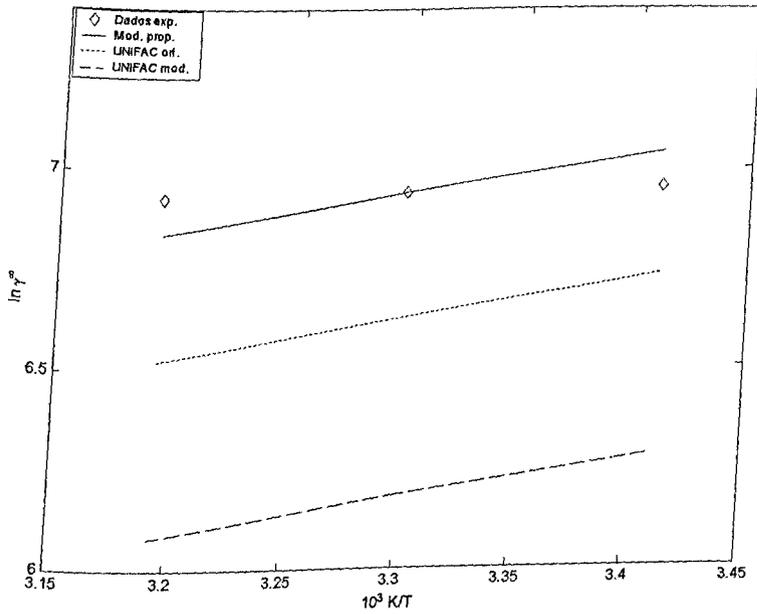


Fig. 11. Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o 1,1-dicloroetano em função da temperatura. Dados experimentais de Mackay e Shiu [12, 13] e Shaw[19] apud Kojima et al. (1997).

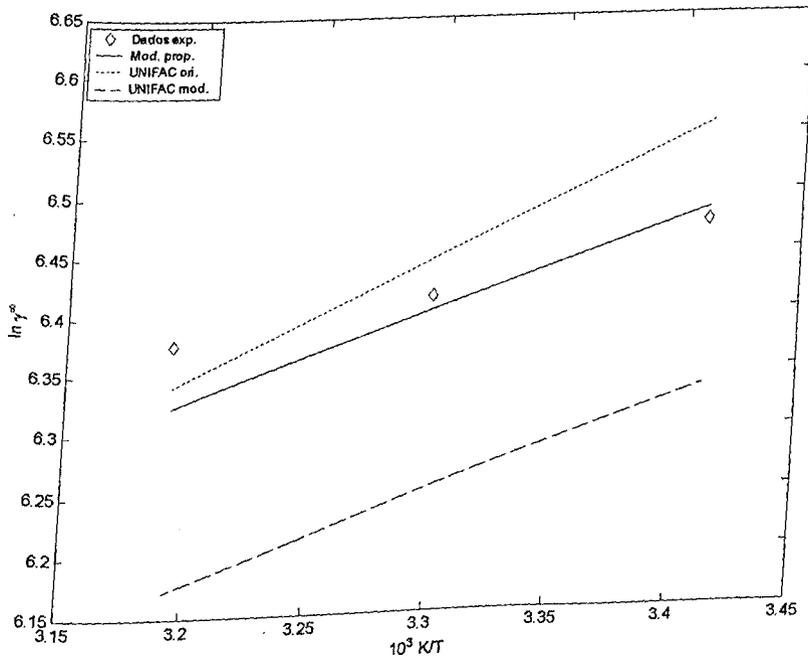


Fig. 12. Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o 1,2-dicloroetano em função da temperatura. Dados experimentais de Mackay e Shiu [12, 13] e Shaw[19] apud Kojima et al. (1997).

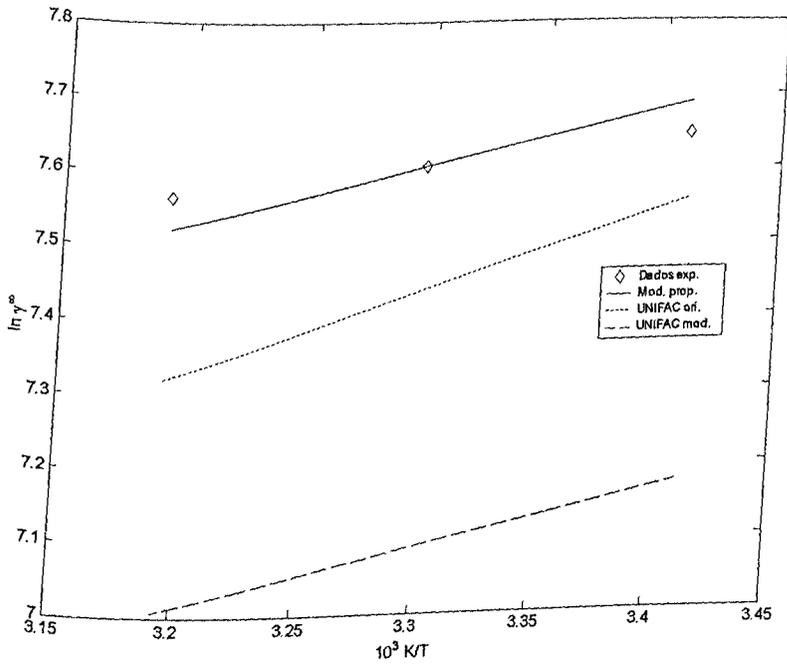


Fig. 13. Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o 1,2-dicloropropano em função da temperatura. Dados experimentais de Mackay e Shiu [12, 13] e Shaw[19] apud Kojima et al. (1997).

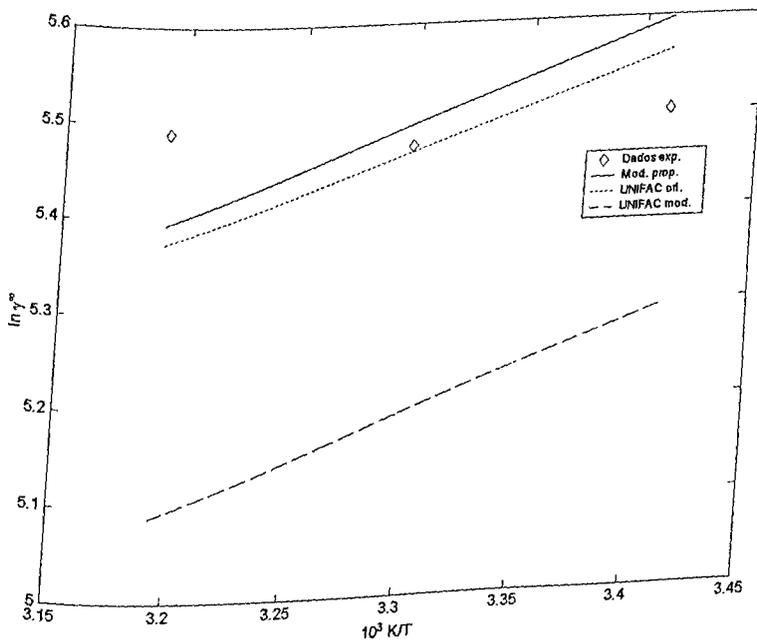


Fig. 14. Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o diclorometano em função da temperatura. Dados experimentais de Mackay e Shiu [12, 13] e Shaw[19] apud Kojima et al. (1997).

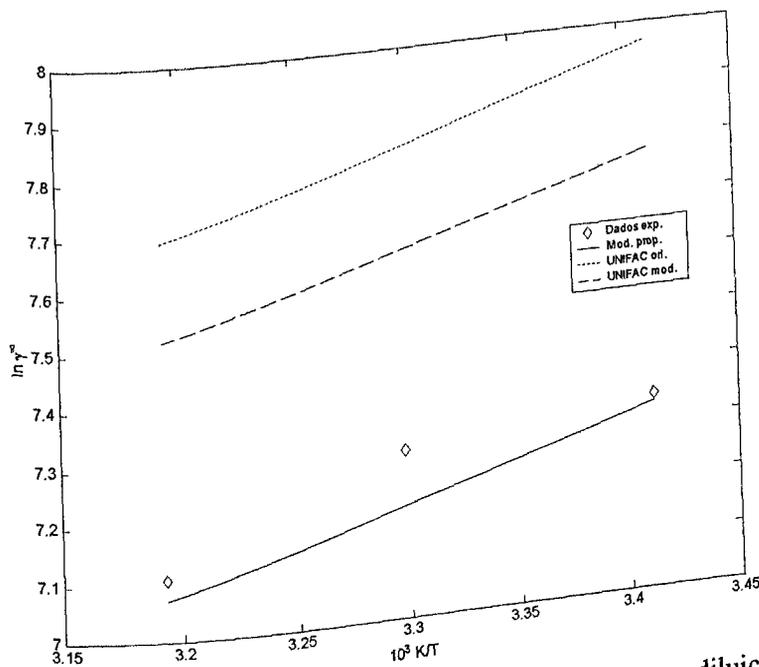


Fig. 15. Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para o 1,1,2-tricloroetano em função da temperatura. Dados experimentais de Mackay e Shiu [12, 13] e Shaw[19] apud Kojima et al. (1997).

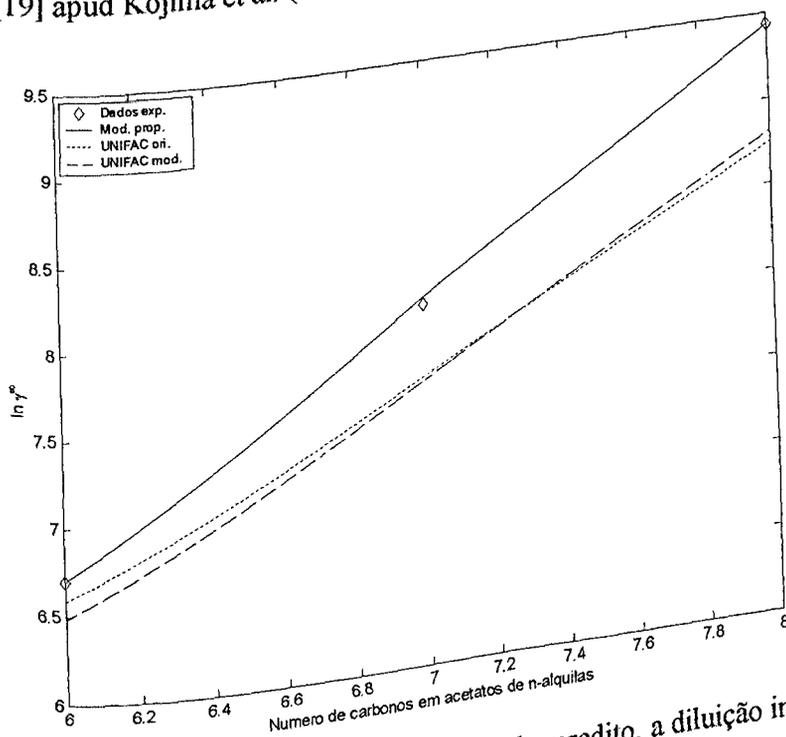


Fig. 16. Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para acetatos de n-alquilas a 298,15K. Dados experimentais de Mackay e Shiu [12, 13] e Shaw[19]. apud Kojima et al. (1997).

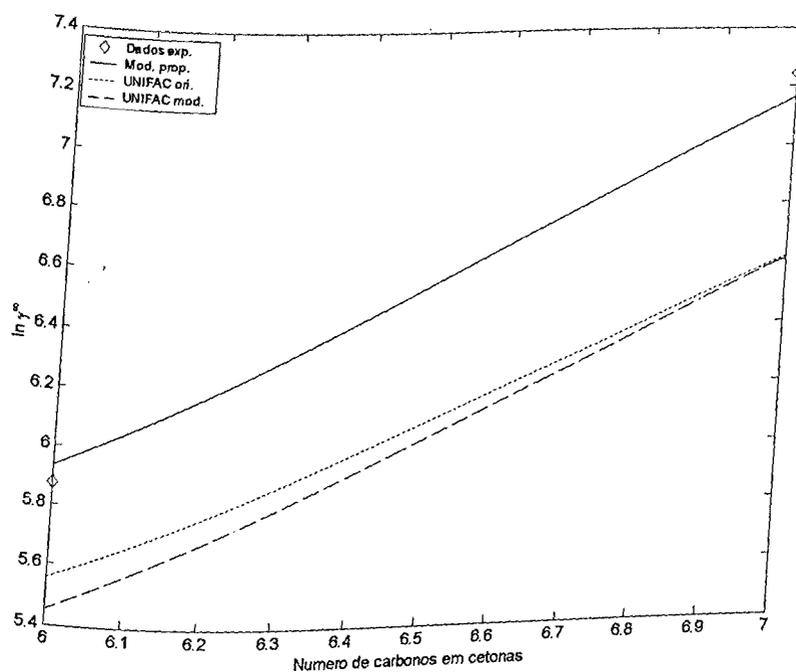


Fig. 17. Coeficientes de atividade, experimental e predito, a diluição infinita, para 2-hexanona e 2-heptanona a 298,15K. Dados experimentais de Mackay e Shiu[12, 13] e Shaw[19] apud Kojima et al. (1997).

## 5 - CONCLUSÃO

Um novo método é apresentado baseado sobre o modelo de contribuição de grupos para a predição de coeficientes de atividade a diluição infinita em soluções fortemente não-ideais, onde os coeficientes de atividade a diluição infinita são muito grandes.

Para levar em consideração efeitos hidrofóbicos específicos, parâmetros hidrofóbicos, para grupos selecionados, foram introduzidos ao modelo UNIFAC modificado (GMEHLING (1993)).

Pelo tratamento de misturas de hidrocarbonetos clorados e água, n-alcanos e água, cetonas e água e ésteres e água, os valores de coeficientes de atividade a diluição infinita calculados pelo novo método proposto apresentaram boa concordância com os valores experimentais. O desvio relativo médio total, do novo modelo proposto, para o cálculo de coeficientes de atividade a diluição infinita, para as respectivas misturas é 4,5%, 4,4%, 7,1% e 1,5%, que é muito menor que 54,5%, 308%, 44,1% e 31,4% (UNIFAC original) e 50,3%, 152,9%, 40,7% e 35,2% (UNIFAC modificado (Gmehling, 1993)). Em adição, os coeficientes de atividade a diluição infinita, obtidos como o novo método proposto, foram usados para fazer estimativas de solubilidades de hidrocarbonetos clorados em água. Os valores calculados pelo novo método e os valores experimentais, também, apresentaram boa concordância, com um erro absoluto global de apenas  $0,5 \cdot 10^{-2}$ . Desta forma, com um acréscimo de apenas dois parâmetros, os parâmetros hidrofóbicos  $R^{\#}$  e  $Q^{\#}$ , ao modelo UNIFAC modificado (Gmehling (1993)), obtivemos um novo modelo, que resolve o problema do cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita para valores acima de 100, mais precisamente, para uma faixa compreendida entre  $10^2$  e  $10^4$ , considerando os casos estudados. Não obstante, o método pode ser estendido para mais sistemas com efeitos específicos fortes, incluídos aqueles com faixas maiores de valores de coeficiente de atividade a diluição infinita, e ser usado de preferência aos outros métodos.

### SUGESTÕES

Este trabalho pode ter continuidade com a exploração efetiva dos seguintes itens:

- 1) Testar o modelo para mais sistemas químicos em maiores faixas de temperaturas
- 2) Verificar a capacidade do modelo para a predição de dados de coeficientes de atividade a diluição infinita em sistemas ternários
- 3) Buscar, da literatura, ou determinar experimentalmente dados de solubilidade de um soluto num solvente puro ou numa mistura de solventes visando testar o modelo para a predição destes valores de solubilidade
- 4) O enriquecimento deste trabalho pode ser feito determinando-se os parâmetros hidrofóbicos para a maioria dos grupos que compõem o UNIFAC modificado (GMEHLING et al (1993))

## ANEXO I

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A MEDIDA DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA

1- Métodos baseados sobre o fluxo de um carregador gasoso inerte

1.1 - O método da cromatografia líquido-gás (GLC)

É um método poderoso para o estudo das propriedades físico-químicas a diluição infinita. No processo de aplicação, o método GLC convencional tem sido modificado e desenvolvido para propostas de pesquisas especiais. Estas aproximações diferentes podem ser divididas em dois tipos: GLC em fase estacionária (SGLC) e GLC em estado não permanente (NSGLC).

1.1.a - O método GLC em fase estacionária (SGLC)

A cromatografia líquido-gás convencional (GLC), algumas vezes denominada de cromatografia líquido-gás dinâmica, foi, primeiro, proposta por MARTIN (1956) apud KOJIMA et al. (1997). Esse método tem sido usado para medir propriedades a diluição infinita de solutos voláteis em uma fase estacionária não volátil (KOBAYASHI et al. (1967) apud KOJIMA et al. (1997)). É uma das técnicas mais rápida e confiável para medir coeficientes de atividade a diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ) de solutos voláteis em solventes de pontos de ebulição elevados (TIEGS et al. (1986) apud KOJIMA et al. (1997)). Para maiores detalhes sobre o procedimento experimental, expressões, correções, possíveis erros sistemáticos e todas as outras informações relacionadas, refira-se a ALESSI et al. (1986) e LAUB & PECSOK (1978) apud KOJIMA et al. (1997). Vários pesquisadores tem estimado que o erro relativo sobre os dados de  $\gamma^\infty$  está em torno de 3% para solventes de pontos de ebulição elevados (DALLINGA et al. (1993) apud KOJIMA et al. (1997)).

No início, tal técnica era largamente limitada pela volatilidade baixa de solvente. Mais tarde, porém, a técnica foi estendida com algumas modificações para estudar casos em que o solvente (como uma fase estacionária) era também um tanto volátil (PECSAR & MARTIN (1972), EXON & GICHON (1973), SHAFFER & DAUBERT (1969), YODOVICH et al. (1971), CHATTERJEE et al. (1972), ECON & GUICHON (1973) e MASH & PEMBERTON (1980) apud KOJIMA et al. (1997)). No início dos anos 80, ECKET et al. (1981) e THOMAS et al. (1982) apud KOJIMA et al. (1997) fizeram um estudo extensivo da

técnica experimental e problemas relacionados. Eles modificaram a técnica para medir o  $\gamma^\infty$  nos sistemas, onde o solvente é menos volátil ou ligeiramente mais volátil que o soluto. Por exemplo, cicloexano (soluto) em benzeno, pela pré-saturação do gás carregador com o solvente. Este método requer uma determinação exata da carga de solvente. Usualmente, um erro grande derivará da incerteza no peso do solvente volátil com um método GLC convencional. ECKERT et al. (1981) apud KOJIMA et al. (1997) abordou este problema usando um composto de referência. De um modo geral, para coeficientes de atividade menores que cerca de 100, exatidão de 15% ou melhor era esperada (THOMAS et al. (1982) apud KOJIMA et al. (1997)). Para muitas aplicações práticas, isto é aceitável, embora melhoramentos, naturalmente, seriam desejados (BELFER & LOCKE (1984)). Posteriormente, vários pesquisadores (PALMER (1984), ITSUKI et al. (1987) & LOCKE (1984) apud KOJIMA et al. (1997)) também aplicaram o método GLC para os sistemas incluindo solventes voláteis por pré-saturação do gás carregador com o vapor de solvente e algumas outras modificações. BESTANI & SHING (1989) apud KOJIMA et al. (1997) também usaram este método para medir o  $\gamma^\infty$  da água em PEG, TEG, glicerol e suas misturas.

Em 1991, ORBEY & SANDLER (1991) apud KOJIMA et al. (1997) propuseram um método GLC de medida relativa (RSGLC) usando um composto padrão interno, cujo valor de  $\gamma^\infty$  no solvente carregado sobre a coluna é conhecido. A única medida requerida é a razão dos volumes de retenção entre o composto medido e o composto padrão. Isto elimina algumas das dificuldades das técnicas GLC convencionais, desde que não requer a quantidade de solvente na coluna. A concordância com a literatura é cerca de 2 ~ 5%, quando os valores de  $\gamma^\infty$  não são muito elevados (menores que 1000). TSE & SANDLER (1994) e TSE et al. (1992) apud KOJIMA et al. (1997) aplicaram este método para sistemas ambientais incluindo água, para medir  $\gamma^\infty$ , constantes da lei de Henry e coeficientes de partição n-octanol/água.

No entanto, não importa se o método GLC convencional, originalmente para os solventes realmente não-voláteis, ou suas modificações para solventes moderadamente voláteis, ou o método relativo para solventes mais voláteis. Os solventes são sempre vestidos sobre os suportes inertes como uma fase estacionária. Aqui nós, simplesmente, damos a eles o mesmo nome – o método GLC estacionário (SGLC).

De fato, o peso de solvente presente na coluna nunca é conhecido com exatidão. Especialmente para solventes voláteis: um ou outro, a coluna tem de ser removida e pesada

após uma série de medidas, ou o peso do solvente tem de ser calculado baseado sobre o volume de retenção do composto de referência. É a maior fonte de erro no método SGLC (exceto o método GLC relativo). KNOOP et al. (1989) indicaram que o erro relativo nos valores de  $\gamma^\infty$  aumenta com o aumento da pressão de vapor do solvente. Quando a massa perdida torna-se muito grande é melhor substituir o SGLC por outra técnica GLC – o método GLC em estado não-permanente (NSGLC). NSGLC é uma técnica para a determinação de coeficientes de atividade a diluição infinita de solutos voláteis em solventes voláteis (BELFER & LOCKE (1984), BELFER et al. (1990) apud KOJIMA et al. (1997)).

#### 1.1.b – O método GLC em estado não-permanente (NSGLC)

O método NSGLC foi primeiro proposto por BELFER (1972) apud KOJIMA et al. (1997). Infelizmente, por mais de 10 anos pouca atenção parece ter sido dada para este desenvolvimento. Desde 1984, este método tem sido desenvolvido adicionalmente e usado para a determinação de  $\gamma^\infty$  por BELFER & LOCKE (1984) e BELFER et al. (1990) apud KOJIMA et al. (1997). Este método é baseado sobre a seguinte idéia: solvente ( $0,5 - 1,5 \text{ cm}^3$ ) é injetado em temperatura de coluna e velocidade de gás carregador constante sobre uma coluna preenchida com um material suporte sólido, inerte, não-revestido ou sobre a coluna tubular aberta de sílica-gel de diâmetro largo não-revestida. Da porta de injeção aquecida de um GLC convencional, o solvente líquido é transportado para dentro da coluna e condensa-se, de uma maneira uniforme, no material carregador ou sobre as paredes do tubo capilar, em seguida atinge o equilíbrio com o gás carregador. O solvente é, deste modo, uniformemente reduzido do empacotamento umedecido ou paredes do capilar e a quantidade dada de soluto é repetidamente injetada, durante todo o experimento. Sob as condições experimentais, a massa perdida do solvente diminui linearmente com o tempo e o tempo de retenção do soluto torna-se menor e menor. O  $\gamma^\infty$  é simplesmente relacionado ao decréscimo no tempo de retenção do soluto e a razão das pressões de vapor do solvente e soluto.

Usando o NSGLC, BELFER & LOCKE (1984) apud KOJIMA et al. (1997) mediu o  $\gamma^\infty$  de uma variedade de solutos em acetonitrila e n-octano. Uma exatidão de cerca de 10% é esperada. LANDAU et al. (1991) apud KOJIMA et al. (1997) mediram os  $\gamma^\infty$  para muitos compostos apolares e polares em metanol, etanol, 1-butanol, 1-pentanol e água. O desvio padrão relativo médio foi de 6,4%. DALLINGA et al. (1993) apud KOJIMA et al. (1997) também usaram o método NSGLC para medir os  $\gamma^\infty$  para 31 sistemas binários contendo

alcanos, cetonas e álcoois sobre o intervalo de temperatura de 303-343 K. O erro relativo estimado encontra-se entre 3,5% e 5%, que é ligeiramente maiores que aqueles do método ebulliométrico (<3%).

Comparado com o SGLC (exceto o método relativo), o método NSGLC certamente tem vantagens: tudo que é requerido para ser determinado, são os tempos de retenção do soluto, medidos em injeções diferentes; os pesos dos solventes não precisam ser conhecidos. É especialmente útil para solventes voláteis. Sobre a base da variabilidade dos dados de  $\gamma^{\infty}$  obtidos pelas técnicas mais convencionais, a exatidão e precisão do NSGLC parece nem pior nem melhor (LANDAU et al. (1991) apud KOJIMA et al. (1997)). Naturalmente, existem algumas limitações do NSGLC: é aplicável somente para sistemas em que o soluto é mais volátil que o solvente; não seria possível para os casos onde o  $\gamma^{\infty}$  é muito grande ou para o estudo de misturas de solventes voláteis. Nestes casos, o método GLC head-space (HGLC) ou o método da extração de gás são superiores.

#### 1.2 – O método GLC headspace (HGLC)

GLC headspace tem sido com vantagem, como uma ferramenta analítica sensível, para medir a composição da fase vapor em equilíbrio com uma solução (HUSSAM & CARR (1985), HACHENBERG & SCHMIDT (1977), LOFFE & VITENBERG (1984), KOLB (1980) apud KOJIMA et al. (1997)). Se a concentração do soluto é pequena, o  $\gamma^{\infty}$  pode ser medido diretamente. Vários pesquisadores têm modificado o dispositivo de equilíbrio, válvula de amostragem de gás e procedimento específico: aqui, ANAND et al. (1975), é merecedor de atenção, cujo trabalho fez a manipulação largamente simples e, por alguma extensão, constitui a base do método da extração de gás (LEROI et al. (1977) apud KOJIMA et al. (1997)).

Usando o método HGLC, HUSSAM & CARR (1985) estudaram diferentes espécies de sistemas soluto-solvente, tais como: bezeno (soluto)-água e acetoneitrila (soluto)-dioxano. A discordância entre os resultados medidos e a literatura é menor que 5%; PARK et al. (1987) apud KOJIMA et al. (1997) indicaram que para sistemas polar-não-polar, os erros relativos são menores que 10%. Mais trabalhos de pesquisa podem ser encontrados em WEIDLICH & GIMEHLING (1985), WIDLICH et al. (1986), PARK (1998), CHEONG & CARR (1990) e DALLAS (1993) apud KOJIMA et al. (1997).

Aqui, merecedor de menção é o desenvolvimento recente do método HGLC de LI & CARR (1993) apud KOJIMA et al. (1997). A idéia básica é medir a mudança da concentração de um soluto em fase vapor que está em equilíbrio com uma solução diluída daquele soluto

em água ou hexadecano em adição de um volume conhecido de hexadecano ou água, então o  $\gamma^\infty$  de solutos pode ser calculado usando coeficientes de partição água-hexano e gás-hexadecano medidos experimentalmente via  $K(g \rightarrow w) = K(g \rightarrow h) / K(h \rightarrow w)$ . K indica coeficiente de partição, g representa fase gasosa, w e h referem se a água e ao hexadecano, respectivamente. Embora, este método seja realmente um método indireto, a exatidão é boa e nenhuma calibração para o detector é necessária. Para distinguir este método do HGLC direto, descrito acima, nós chamamos este método o HGLC indireto.

Comparado com SGLC e NSGLC, o método HGLC é mais sensível para as misturas de solventes e uma série de solutos podem ser medidos simultaneamente. As principais desvantagens para o HGLC direto são a necessidade de calibrar a resposta do detector e a necessidade para a informação sobre compressibilidade da fase gasosa para corrigir os dados analíticos (área de pico) para pressão. (HUSSAM & CARR (1985) apud KOJIMA et al. (1997)). A limitação principal desta técnica (ambas, HGLC direta e indireta) é que o soluto deve ser volátil o suficiente para ser mensurável na fase superior e, também, solúvel o suficiente para ter uma concentração com exatidão conhecida para a solução diluída. Isto traduz em coeficientes de partição gás-líquido variando de 20 a 20000 (DALLAS (1993) apud KOJIMA et al. (1997)). Para os sistemas com solutos pouco solúveis ou com coeficientes de partição gás-líquido muito baixos é melhor usar o método da separação de gás (LEROI et al. (1977), YIN & HASSET (1986) ou o método RSGLC (ORBEY & SANDLER (1991) apud KOJIMA et al. (1997)).

### 1.3 – O método da separação de gás (GS)

O método da separação de gás, algumas vezes chamado o método diluidor ou método da diluição exponencial, foi proposto por LEROI et al. (1977) apud KOJIMA et al. (1997). A idéia originou da técnica usada por FOWLIS & SCOTT (1963) para calibrar um cromatográfico detector e de outros trabalhos anteriores (BURNETT (1963), ANAND et al. (1975) e RITTER & ADAMS (1976)) apud KOJIMA et al. (1997). Toma como base a variação da composição da fase vapor com o tempo, quando os componentes altamente diluídos são separados da mistura líquida por uma taxa de fluxo constante de gás inerte, enquanto a cromatografia gasosa é usada somente como uma ferramenta analítica.

Conforme o equilíbrio da transferência de massa e os outros fatores, LEROI et al. (1977) apud KOJIMA et al. (1997), mostrou a relação entre o  $\gamma^\infty$  e o decréscimo na concentração do soluto na fase gasosa como uma função do tempo. Mais tarde, DUHEM e

VIDAL (1978) deduziram uma expressão generalizada (Eq. (1)) após considerar mais detalhes.

$$\gamma_i^\infty = \frac{1}{t} \frac{RTN \left( 1 + \frac{V_G P_i^0 \gamma_i^\infty}{RT N} \right)}{DP_i^0} \left[ 1 - \frac{(n - n_0) / \ln(n/n_0) P_i^0 \gamma_i^0}{N \left( 1 + \frac{V_G P_i^0 \gamma_i^0}{RT P} \right) P} \right] \ln(A_0/A) \quad (1)$$

Em que  $N$  é a quantidade de solvente no destilador (mol);  $V_G$  é o volume da fase vapor ( $\text{cm}^3$ );  $P_i^0$  é a pressão de vapor do soluto (atm);  $D$  é a taxa de fluxo de gás na saída do apparatus (Pressão  $P$  e temperatura  $T$ ) ( $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ );  $n_0$  e  $n$  são as quantidades de soluto  $i$  em  $t=0$  e  $t=t$ , respectivamente;  $A_0$  e  $A$  são as áreas de pico em  $t=0$  e  $t=t$ , respectivamente;  $t$  é o tempo (min).

Conforme as propriedades específicas do soluto e solventes, é fácil obter uma variedade de equações simplificadas em termos da expressão generalizada (Eq. (1)). Porém deve ser lembrado que todas estas expressões são baseadas sobre a mesma pré-suposição, que quando a fase gasosa deixa a célula de separação está em equilíbrio com a fase líquida. Obviamente, este é dependente, principalmente, do tempo de residência de uma bolha na fase líquida, o tamanho da bolha, a pressão de vapor do soluto, o volume da fase gasosa e os valores de  $\gamma^\infty$  em si mesmos (da Eq. (1)). Assim, a célula de separação é a parte importante para garantir o equilíbrio real.

Em 1977, LEROI et al. (1977) apud KOJIMA et al. (1997) projetaram a primeira célula de equilíbrio de separação de gás para medir o  $\gamma^\infty$  nos sistemas normais (baixa viscosidade,  $\gamma^\infty$  não é grande ( $<20$ )). Mais tarde, RICHON et al. (1980) apud KOJIMA et al. (1997) modificaram a célula de equilíbrio (LEROI et al. (1977)) para um novo estilo em termos de um cálculo mais cuidadoso acerca da transferência de massa, difusão na fase gasosa etc. Porém, este projeto é ainda para os sistemas normais (viscosidade baixa,  $\gamma^\infty$  baixo ( $<20$ )). Em 1985, RICHON et al. (1985) apud KOJIMA et al. (1997) projetaram uma célula completamente nova para medir a viscosidade e misturas espumantes (a viscosidade iguala-se a 1000 cp). Em 1993, LI et al. (1993) apud KOJIMA et al. (1997) modificaram mais a célula de equilíbrio projetada por RICHON et al. (1980) apud KOJIMA et al. (1997) para a medida



do soluto em solução. Além disso, uma série de solutos pode ser medidos em um solvente simples ou misturado. Especialmente, o método de análise da fase líquida pode ser usado não somente para as medidas de  $\gamma^\infty$  para componentes de volatilidade baixa, mas também para medidas exatas da dependência da concentração dos coeficientes de atividade em soluções muito diluídas.

Certamente, ainda, existem algumas limitações do método da separação de gás: o método não pode ser usado para a medida de sistemas com um coeficiente de partição gás-para-água muito baixo. Assim como LI et al. (1993) apud KOJIMA et al. (1997) apontou: seus valores de K mínimo (coeficiente de partição gás-para-líquido) que podem ser medidos tem de ser maior que 0,3, condição de  $R_b$  (tamanho de bolha) = 0,01 cm e h (comprimento de caminho da bolha) = 15 cm. Portanto, esta regra exclui a possibilidade de usar o método da separação de gás presente para medir o  $\gamma^\infty$  de alcanos em água. Além disso, este método é inaplicável para os sistemas com uma volatilidade relativa muito baixa. O método de análise da fase líquida tem limitações similares também.

#### 1.4- Cromatografia líquido-líquido (LLC)

O trabalho pioneiro sobre cromatografia líquido-líquido foi conduzido por MATIN & SYNGE (1941) apud KOJIMA et al. (1997). Esta técnica é baseada sobre o partionamento do soluto entre duas fases líquidas em uma coluna. Quanto a LLC, o tempo de retenção é relacionado ao  $\gamma^\infty$ , mais precisamente, à razão dos valores de  $\gamma^\infty$  nas fases móvel e estacionária (LOCK & MARTIRE (1967) apud KOJIMA et al. (1997)). Para obter o coeficiente de atividade do soluto em uma fase, é necessário determinar o coeficiente de atividade do soluto na outra fase usando outra técnica. A melhor maneira pode ser a combinação das duas técnicas cromatográficas (GLC e LLC) usando as mesmas fases estacionárias na mesma temperatura (LOCKE & MARTIRE (1967), ALESSI & KIKIC (1974a) apud KOKIMA et al. (1997)).

Nós últimos anos, as técnicas LLC tem sido melhoradas significativamente. O desenvolvimento de cromatografia líquida de alta performance (HPLC) tem permitido alta resolução sem usar pressões externamente elevadas. No presente, a maioria das HPLCs são realmente executadas usando uma técnica do empacotamento da fase-inversa, onde a fase estacionária é não-polar (HORVATH & MELANDER (1977) apud KOJIMA et al. (1997)), porque a técnica do empacotamento é mais rápida para atingir o equilíbrio e usa menos solvente orgânico. Muitos dos outros melhoramentos para determinar coeficientes de

atividade exatos usando o método HPLC podem também ser encontrados na literatura disponível (JANINI & QADDORA (1986), DJERKI & LAUB (1988), SCHANTZ et al. (1988), ECONOMOU et al. (1991) apud KOJIMA et al. (1997)).

A fase móvel e a fase estacionária devem ser imiscíveis, caso contrário, os coeficientes de atividade não estão no solvente puro, mas no misturas saturadas. O problema da solubilidade mútua pode ser resolvido experimentalmente como sugerido por ALESSI & KIKIC (1974b), de outra maneira, as correções devem ser introduzidas. Além disso, o soluto deve ser um tanto solúvel nas duas fases líquidas. Também, é necessário ser cuidadoso para evitar a adsorção do soluto sobre as interfaces do líquido e sólido na coluna (BERGMANN & ECKERT (1992) apud KOJIMA et al. (1997)).

Comparado com as várias técnicas GLC, o método LLC não requer o conhecimento da volatilidade de solutos. Somente se o valor de  $\gamma^\infty$  do soluto em uma fase (usualmente a fase estacionária) é conhecido, o  $\gamma^\infty$  do soluto em outra fase pode ser obtido. Porém, sua exatidão não é alta.

2 - Métodos baseados sobre a medida do equilíbrio diferencial líquido-vapor na faixa de concentração diluída

### 2.1 - Método da ebulliometria diferencial

O método da ebulliometria diferencial, algumas vezes também conhecido como o método do ponto de ebulição, pode ser seguido dos passos de SWIETOSLAWSKI (1925) apud KOJIMA et al. (1997), quem primeiro projetou os medidores ebulliométricos para medir pontos de ebulição com extrema exatidão em termos do princípio da bomba de Cottrell. Em 1995, GAUTREAUX & COATES (1955) apud KOJIMA et al. (1997) apresentaram as expressões analíticas completamente para o  $\gamma^\infty$ , este trabalho foi considerado a base teórica para a determinação direta de  $\gamma^\infty$  completamente da técnica ebulliométrica (ALESSI (1988) apud KOJIMA et al. (1997)). Por vários anos, melhoramentos no projeto do ebulidor, medidas de temperatura e tratamento teórico tem aumentado a precisão, exatidão e aplicabilidade do método ebulliométrico (HALA et al. (1967), KOJIMA et al. (1968), KOJIMA & KATO (1969), TOCHIGI & KOJIMA (1976, 1977), ELLIS & JONAH (1962), NULL (1970), WONG & ECKERT (1971) apud KOJIMA et al. (1997)). Em 1971, WNG & ECKERT (1971) apud KOJIMA et al. (1997) descreveram um método para medir equilíbrio líquido-vapor determinando elevação do ponto de ebulição usando técnica ebulliométrica diferencial. Em 1981, ECKERT et al. (1981) apud KOJIMA et al. (1997) melhoraram este método

conseguindo maior rapidez e maior exatidão que o método ebulliométrico clássico (GAUTREAUX & COATES (1955) apud KOJIMA et al. (1997)) para determinar  $\gamma^\infty$ . Desta maneira, os problemas principais enfrentados pelos métodos ebulliométricos prévios, tais como: as flutuações de pressão e perda do component volátil foram resolvidos. ECKERT et al. (1981) apud KOJIMA et al. (1997) também deu um novo design para o ebulliômetro com alguns melhoramentos, tal como a estrutura e isolamento completo, porém, o design ainda se baseou sobre a teoria da bomba de Cottrell, o que significa dizer, ele pertence ao tipo Swietoslowski (SWIETOSLAWSKI (1945) apud KOJIMA et al. (1997)). Até o momento, o método ebulliométrico diferencial não tem o significado real como as palavras indicam por si mesmas. A definição do método ebulliométrico diferencial pode ser expresso simplesmente como segue: sob condições isobáricas, medindo a diferença entre a temperatura de ebulição de uma solução diluída em um ebulliômetro de medida e o solvente puro em um ebulliômetro de referência como uma função da composição determinada gravimetricamente em uma solução diluída.

Em 1982, THOMAS et al. (1982) apud KOJIMA et al. (1997) aperfeiçoou a técnica ebulliométrica diferencial alterando ambos: o sistema de pressão e o ebulliômetro. O sistema de pressão tem sido modificado para permitir a determinação de quatro coeficientes de atividade a diluição infinita simultaneamente; o ebulliômetro tem sido melhorado para trabalhar melhor em pressões baixas, para facilidade e comodidade de construção e consideravelmente extender a aplicabilidade para os sistemas com maiores diferenças de volatilidade ou com valores de  $\gamma^\infty$  mais altos que aqueles no passado (ECKERT et al. (1981) apud KOJIMA et al. (1997)). Porém, o ebulliômetro também tem uma bomba de Cottrell. THOMAS et al. (1982) apud KOJIMA et al. (1997) mediu o  $\gamma^\infty$  para 147 sistemas usando esta técnica ebulliométrica diferencial melhorada. Os resultados medidos concordaram bem com os dados disponíveis da literatura naquele tempo. Eles também determinaram a dependência da temperatura do  $\gamma^\infty$  para muitos sistemas. Essa mostrou ser razoável.

Em 1986, SCOT (1986) apud KOJIMA et al. (1997) introduziu uma mudança radical no design usado por THOMA (1982) apud KOJIMA et al. (1997). Em vez de um ebulliômetro com uma bomba de Cottrell e vidro moído para nucleação de ebulição, ele tem um frasco de vidro de base arredondada (500 ml) com uma velocidade de agitação elevada (1800 rpm). Essas mudanças reduziram, significativamente, flutuações na temperatura e permitiram o uso de uma carga de solvente grande, de modo que os erros de composição são reduzidos. É

também útil para sistemas com volatilidade mais alta. Além disso, também pode ser usado para medir coeficientes de atividade fora da região de diluição infinita com uma exatidão pelo menos equivalente aos melhores métodos P-x para os sistemas com uma volatilidade relativa entre 0,07 e 50.

Em 1990, TRAMP & ECKERT (1990) apud KOJIMA et al. (1997) melhoraram adicionalmente o projeto de Scott (SCOTT (1986) KOJIMA et al. (1997)) incorporando agitador magnético, eliminando a junção entre o frasco de ebulição e thermowell (recipitáculo, a prova de pressão, projetado para aceitar um elemento de leitura de temperatura e prove um meio para inserir esse elemento em um vaso ou cano) e colocando uma abertura de carga de solvente próximo ao topo do frasco de ebulição. Os resultados dos testes mostraram que este projeto dava estabilidade de temperatura igual aquela do projeto de Scott. Em seguida Scott também fez modificações adicionais ao seu projeto original (TRAMP & ECKERT (1990) apud KOJIMA et al. (1997)). Essas incluíram principalmente a eliminação do "sombriinha" no topo do thermowell permitindo a sonda de temperatura inserida ser removível. Assim, a abertura de carga de solvente podia ser eliminada.

Checando artigos de pesquisa publicados em anos recentes, nós encontramos que ambos: o Ebuliômetro tipo Swietoslawski e o ebuliômetro tipo Scott (para simplificação da discussão, nós classificamos os ebuliômetros muito usados para medida de  $\gamma^\infty$  como dois tipos: o tipo Swietoslawski e o tipo Scott, cada um também inclui suas várias modificações) são muito usados para medir  $\gamma^\infty$ . Somente se os procedimentos experimentais são cuidadosamente conduzidos e os sistemas de medidas estiverem na faixa apropriada dos ebuliômetros podem os dois tipos de ebuliômetros darem exatidão comparável. Para pesquisas adicionais sobre medidas de  $\gamma^\infty$  usando técnica diferencial ebuliométrica os leitores devem referir-se a literatura (KOJIMA (1988), PROUST et al. (1992), BERGAMANN & ECKERT (1991), SHERMAN et al. (1995), LOBIEN & PRAUSNITZ (1982), ROGALSKI & MALANOWSKI (1980), PAUL & KNAPP (1986), DOHNAL & NOVOTNA (1985, 1986), DOHNAL & VRBKA (1990), WOBST et al. (1987), NOVOTA et al. (1986), VRBKA & DOHNAL (1992), COUTINHO & MACEDO (1994), GONÇALVES & MACEDO (1993) apud KOJIMA et al. (1997)).

A técnica diferencial ebuliométrica é um método simples e rápido para medir  $\gamma^\infty$  e é também muito exata para os sistemas com uma volatilidade relativa que não está muito afastada da unidade. Os Melhoramentos (SCOTT (1986), TRAMP & ECKERT (1990) apud

KOJIMA et al. (1997)) tem permitido esta técnica ser usada para uma volatilidade relativa moderada com uma exatidão comparável. Além disso, é adequada para a medida de  $\gamma^\infty$  de sistemas envolvendo a água (BERGMANN & ECKERT (1991), LOBIEN & PRAUSNITZ (1982), TOCHIGI & KOJIMA (1976, 1977) apud KOJIMA et al. (1997)). Porém, para sistemas de pontos de ebulição altos ou soluções de alta viscosidade (por exemplo, soluções de polímeros), ou sistemas de volatilidade relativa alta, sua exatidão torna-se questionável. Também, em alguns casos correções muito cuidadosas devem ser introduzidas (ALESSI (1988) apud KOJIMA et al. (1997)).

## 2.2 – Método diferencial estático

Assim como na discussão acima, o método diferencial ebulliométrico tem algumas limitações. Em ordem para sobrepor esses problemas, ALESSI et al. (1986) apud KOJIMA et al. (1997) propuseram o método diferencial estático para a medida do  $\gamma^\infty$ . Aqui nós, simplesmente, damos uma definição desta técnica como segue: sob condição isotérmica, medem-se as diferenças de pressão entre a pressão de vapor da solução diluída e a do solvente puro como uma função da composição em uma solução diluída.

Comparado com o método diferencial ebulliométrico, o método diferencial estático tem as seguintes características: ele pode ser usado para medir coeficientes de atividade a diluição infinita de sistemas com soluto mais volátil, que é possível com os ebulliômetros; é especialmente adequado para sistemas com substâncias instáveis ao aquecimento tal como soluções de polímeros; similar ao método diferencial ebulliométrico, composições do líquido são determinadas gravimetricamente ou volumetricamente. Embora uma correção pequena deve ser feita para alguns sistemas, tal como incluir um solvente muito volátil, é superior ao método ebulliométrico; o equipamento (WRIGHT et al. (1992) apud KOJIMA et al. (1997)) é comparavelmente simples: a estabilidade de temperatura é facilmente estabelecida com um banho líquido apropriado e a célula estática é muito mais simples que um ebulliômetro, por exemplo, WRIGHT et al. (1992) apud KOJIMA et al. (1997) usou apenas uma garrafa de pirex de 50 ml como uma célula estática.

As limitações desta técnica são as seguintes: geralmente toma um tempo muito longo para atingir o equilíbrio entre a fase vapor e a fase líquida; em princípio este método não pode ser usado para medir coeficientes de atividade dos compostos de volatilidade baixa infinitamente diluídos em solventes voláteis, contudo, é muito difícil e impreciso do ponto de vista prático, porque a medida exata dos dados de  $\gamma^\infty$  dependem largamente da bondade dos

dados de pressão de vapor. ALESSI et al. (1988) apud KOJIMA et al. (1997) analisaram a possibilidade de erros e limitações do método da pressão estática em termos da lei da propagação de erro. Eles também apontaram: O  $\gamma^\infty$  tornará questionável quando a pressão de vapor do soluto tende a zero. Em tal caso, é melhor registrar o valor de  $\gamma^\infty P^0$  em vez de  $\gamma^\infty$ . Exceto para as limitações acima, a desvantagem principal do método estático e o requisito que a amostra seja muito bem desgaseificada.

PIVIDAL et al. (1992) e WRIGHT et al. (1992) apud KOJIMA et al. (1997) aplicaram este método para as medidas de  $\gamma^\infty$  para compostos halogenados e oxigenados em água e o resultados tem uma boa exatidão. FISCHER & GMEHLING (1994) apud KOJIMA et al. (1997) também usaram este método para medir os coeficientes de atividade a diluição finita e infinita para sistemas binários água-butanol. HARTWICK & HOWAT (1995) apud KOJIMA et al. (1997) prepararam suas experiências em medidas estáticas para determinar o comportamento de fase na região decomposição finita e (HOWAT & SWIFT (1984), LAIRD & HOWAT (1990) apud KOJIMA et al. (1997) desenvolveram um método estático modificado para medir o comportamento de fase de soluções diluídas, que minimiza o efeito de substâncias químicas não condensáveis nas amostras, e tem medidas exatas muito convenientes de uma solução diluída. RAREY & GMEHLING (1995) apud KOJIMA et al. (1997) modificaram adicionalmente o aparato operado por computador, que tem sido desenvolvido em seus laboratórios desde 1988, para medidas precisas em uma região homogênea pequena do sistema com grandes lacunas de miscibilidade (solubilidade mútua de 1 – 2 mol %), assim a medida de dados isotérmicos  $P(x)$  são adequados para determinar  $\gamma^\infty$ . HOWAT & HOWAT (1995) apud KOJIMA et al. (1997) apresentaram um método de pressão estático total modificado acoplado com um procedimento de análise de dados conveniente para medir  $\gamma^\infty$  dos compostos orgânicos voláteis tal como os oxigenados em água. Eles também exploraram a possibilidade para as medidas de hidrocarbonetos quase insolúveis em água.

### 3 – Métodos baseados sobre outras técnicas

#### 3.1 – Método do ponto de orvalho

O método do ponto de orvalho é uma técnica particular disponível para a medida precisa de sistemas com volatilidade relativa muito baixa (por exemplo,  $< 0,3$ ) em uma região diluída (TRAMP & ECKERT (1993) apud KOJIMA et al. (1997). Em tal caso, quase todas as

outras boas técnicas disponíveis para a medida de  $\gamma^\infty$  tornam-se ineficientes. Cromatografia gasosa (GLC) e o método da separação de gás (GS, excluindo a técnica melhorada por HRADETZKY et al. (1990) apud KOJIMA et al. (1997)) são incapazes de medir sistemas com uma volatilidade relativa menor que a unidade; cromatografia gasosa headspace (HGLC) é imprecisa quando a volatilidade relativa torna-se muito pequena devido a dificuldades em medir composições muito pequenas do vapor; ebuliometria diferencial e o método diferencial estático tem problemas para a medida dos sistemas com volatilidade relativa menor que aproximadamente 0,3 devido a análise matemática dos dados reduzindo para uma diferença pequena entre números grandes; a técnica LLC não pode ser usada, também, porque este método somente da a razão dos coeficientes de atividade em duas fases e outra técnica tal como GLC seria usada junto com ela. Somente a técnica de separação de gás modificada para análise da fase líquida, que foi desenvolvida por HRADETZKY et al. (1990) e WOBST et al. (1992) apud KOJIMA et al. (1997), e possivelmente apropriada para medidas dos sistemas com uma volatilidade muito baixa. Assim, o método do ponto de orvalho e um complemento muito importante para as técnicas presentes para a medida do comportamento de fase de uma solução diluída.

Até certo ponto, o método do ponto de orvalho é similar ao método diferencial ebuliométrico; sua principal quantidade medida é a mudança da temperatura de orvalho do vapor de um solvente quando uma quantidade muito pequena do soluto é adicionada (TRAMP & ECKERT (1993), KOJIMA (1988) apud KOJIMA et al. (1997). Similar à derivação de GAUTREAUX & COATES (1955) apud KOJIMA et al. (1997) para a técnica ebuliométrica, TRAMP & ECKERT (1993) deduziram as expressões relacionando  $\gamma^\infty$  a mudança da temperatura do ponto de orvalho a pressão constante. Eles aplicaram este método para medir o  $\gamma^\infty$  dos compostos orgânicos de volatilidade baixa tal como dimetilsulfóxico em água. Os resultados mostraram que o  $\gamma^\infty$  medido tem uma variação razoável em relação ao inverso da temperatura. SULLEIMAN & ECKERT (1994) apud KOJIMA et al. (1997) apresentaram dos dados de  $\gamma^\infty$  medidos para vários dióis tal como etileno glicol, propileno glicol em água usando a técnica do ponto de orvalho. Além disso, KOJIMA (1972) apud KOJIMA et al. (1997) usou este método para medir o  $\gamma^\infty$  de sistemas ternários tal como etanol-isopropanol-água.

Certamente, o método do ponto de orvalho tem algumas desvantagens (AIM & HALA (1988) apud KOJIMA et al. (1997)) tal como ser, usualmente, limitado somente para sistemas binários com uma volatilidade relativa muito pequena (por exemplo,  $< 0,5$ ) (para sistemas ternários, a manipulação pode ser muito complicada), medidas bastante tediosas incluindo desgaseificação de amostras, etc.

### 3.2 – Método da destilação raleigh

A técnica da destilação raleigh foi empregada primeiro por ZEL'VENSKII & SHALYGIN (1957) apud KOJIMA et al. (1997). O procedimento experimental e teoria podem ser descritos simplesmente como segue: uma solução altamente diluída, da qual uma amostra foi tomada para análise, é pesada e submetida a uma destilação de um estagio frasco-a-frasco. Após uma certa quantidade da solução ser destilada, a solução restante é pesada e analisada novamente. Até certo ponto, ZEL'VENSKII & SHALYGIN (1957) apud KOJIMA et al. (1997) usaram solutos marcados com isótopos radioativos e analisaram a solução medindo a radioatividade. Também, a destilação era executada de uma maneira clássica pela ebulição da solução em uma dada pressão. Em 1991, DONHALD & HORAKOVA (1991) apud KOJIMA et al. (1997) modificaram esta técnica para medir coeficientes de atividade de uma solução diluída. Os melhoramentos principais são: a destilação é executada borbulhando um gás inerte de forma semelhante ao método da separação de gás e, a solução é analisada usando cromatografia gasosa.

Conforme a transferência de massa e teoria do equilíbrio, DOHNAL & HRAKOVA (1991) apud KOJIMA et al. (1997) deduziram a relação entre o  $\gamma^\infty$  e a razão das composições da solução original e a remanescente. De seus resultados experimentais e análise de erro, eles concluíram que este método é adequado para solventes voláteis e volatilidade relativa aumentando moderadamente de 1 para 70. Desta maneira, complementa bem os métodos da separação de gás (aqui nós somente referimos a análise da fase vapor) e a ebulliometria diferencial. De fato, este método é um híbrido da técnica da destilação clássica e o método da separação de gás. A diferença principal deste método da separação do gás inerte é que a taxa de fluxo de gás inerte e o tempo não precisam ser medidos.

Em geral, todas as técnicas de medidas têm, aproximadamente, exatidão (em geral, o desvio padrão para  $\ln \gamma^\infty$  são de 0,01 a 0,05 (TIEGS et al. (1986) apud KOJIMA et al. (1997)) exceto para o método LLC. Somente se as medidas são conduzidas em sua região de medida normal, cada método pode dar uma exatidão razoável. Assim, o problema importante não é

somente comparar a exatidão dos métodos diferentes, mas também selecionar a técnica mais adequada para um dado sistema. De fato, a extensão de aplicação de métodos diferentes são afetadas, principalmente, pela volatilidade relativa em diluição infinita  $\alpha_{2,1}^{\infty} = \gamma_2^{\infty} P_2^0 / P_1^0$  (HRADETZKY et al. (1990) apud KOJIMA et al. (1997)) e para alguns dos métodos, tal como o método diferencial estático e o método GLC headspace, a medida exata é também afetada pela solubilidade do soluto. Para discussões mais detalhadas sobre a exatidão e a extensão adequada dos métodos diferentes, e melhor referir-se a TIEGS et al. (1986), ALLESSI (1988), BERGMANN & ECKERT (1992) e HRADETZKY et al. (1990) apud KOJIMA et al. (1997).

## ANEXO II

### lsqnonlin

Resolve problema não-linear por mínimos quadrados (ajuste de dados não lineares)

$$\text{Min}_x f(x) = f_1(x)^2 + f_2(x)^2 + f_3(x)^2 + \dots + f_n(x)^2 + L$$

onde  $L$  é uma constante.

#### SINTAXE:

```
x = lsqnonlin(FUN, x0)
x = lsqnonlin(FUN, x0,lb,ub)
x = lsqnonlin(FUN, x0,lb,ub,options)
x = lsqnonlin(FUN, x0,lb,ub,options,P1,P2,...)
[x,resnorm] = lsqnonlin(...)
[x,resnorm,residual] = lsqnonlin(...)
[x,resnorm,residual,exiflag] = lsqnonlin(...)
[x,resnorm,residual,exiflag,output] = lsqnonlin(...)
[x,resnorm,residual,exiflag,output,lambda] = lsqnonlin(...)
[x,resnorm,residual,exiflag,output,lambda,jacobian] = lsqnonlin(...)
```

Aqui FUN é a função cuja soma de quadrados é minimizada. FUN é uma função que aceita um vetor  $x$  e retorna um vetor  $F$ , as funções objetivas avaliadas em  $x$ . A função FUN pode ser especificada com uma alça de função.

```
x = lsqnonlin(@myfun,x0)
```

Onde myfun é uma função MATLAB, tal que

```
Function F = myfun(x)
```

```
F = ... % computa valores da função em x
```

$x_0$  é um vetor com a estimativa inicial

## DESCRIÇÃO:

**lsqnonlin** resolve problemas não-lineares por mínimos quadrados, incluindo problemas de ajuste de dados.

Em vez de computar o valor de  $f(x)$  (a “soma dos quadrados”), **lsqnonlin** requer a função definida pelo usuário para computar a função vetorial

$$F(x) = \begin{bmatrix} f_1(x) \\ f_2(x) \\ f_3(x) \\ \vdots \\ f_n(x) \end{bmatrix}$$

Então, em termos de vetor, este problema de otimização pode ser declarado como

$$\text{Min}_x \frac{1}{2} \|F(x)\|_2^2 = \frac{1}{2} \sum_i f_i(x)^2$$

onde  $x$  é um vetor e  $F(x)$  é uma função que retorna um valor vetorial.

$x = \text{lsqnonlin}(\text{fun}, x_0)$  inicia no ponto  $x_0$  e encontra um mínimo para a soma dos quadrados das funções descritas em **FUN**. **FUN** deve retornar um vetor de valores e não a soma de quadrados dos valores. ( $FUN(x)$  é somada e elevada ao quadrado implicitamente no algoritmo).

$x = \text{lsqnonlin}(\text{FUN}, x_0, \text{lb}, \text{ub})$  define um conjunto de cotas, inferior e superior sobre as variáveis de projeto,  $x$ , de modo que a solução esta sempre na faixa  $\text{lb} \leq x \leq \text{ub}$ .

$x = \text{lsqnonlin}(\text{FUN}, x_0, \text{lb}, \text{ub}, \text{options})$  minimiza com os parâmetros de otimização especificados na estrutura **options** (você pode fixar ou mudar esses parâmetros usando a função **ptimset**). Passe matrizes vazias para **lb** e **ub**, se nenhuma cota existe.

Exemplo.

```
x = lsqnonlin(@fun,x0,[],[],optimset('Display','iter','LevenbergMarquardt','on'))
```

$x = \text{lsqnonlin}(\text{FUN}, x_0, \text{lb}, \text{ub}, \text{options}, P_1, P_2, \dots)$  passa os parâmetros dependentes do problema  $P_1, P_2$  etc, diretamente para a função FUN. Passe uma matriz vazia para options para usar os valores padrões para options.

$[\text{x}, \text{resnorm}] = \text{lsqnonlin}(\dots)$  retorna o valor da norma-2 quadrada do resíduo em  $x$ :  $\text{sum}(\text{FUN}(x).^2)$ .

$[\text{x}, \text{resnorm}, \text{residual}] = \text{lsqnonlin}(\dots)$  retorna o valor do resíduo,  $\text{FUN}(x)$ , na solução  $x$ .

$[\text{x}, \text{resnorm}, \text{residual}, \text{exiflag}] = \text{lsqnonlin}(\dots)$  retorna um valor `exiflag` que descreve a condição de saída.

$[\text{x}, \text{resnorm}, \text{residual}, \text{exiflag}, \text{output}] = \text{lsqnonlin}(\dots)$  retorna uma estrutura de saída, que contém informações sobre a otimização.

$[\text{x}, \text{resnorm}, \text{residual}, \text{exiflag}, \text{output}, \text{lambda}] = \text{lsqnonlin}(\dots)$  retorna uma estrutura `lambda`, cujos campos contém os multiplicadores de Lagrange da solução  $x$ .

$[\text{x}, \text{resnorm}, \text{residual}, \text{exiflag}, \text{output}, \text{lambda}, \text{jacobian}] = \text{lsqnonlin}(\dots)$  retorna o jacobiano de FUN na solução  $x$ .

Obs.: Para maiores detalhes use o help do MATLAB.

**6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Bastos, J. C., Soares, M. E. & Medina, A. G., 1988. Infinite dilution activity coefficients predicted by UNIFAC group contribution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1269-1277
- Bernardes, E. A. & Franco Jr., M. R., 2001. Study of the distribution of some chemicals in the environment through the activity coefficients at infinite dilution model, 5<sup>th</sup> (CAIP) Interamerican Congress on Computers Applied to the Process Industry.
- Elliot, J. & Lira, C., 1998. *Introductory chemical engineering thermodynamics*, Prentice Hall.
- Englezos, P. & Kalogerakis, N., 2001. *Applied parameter estimation for chemical engineers*, Marcel Dekker.
- Epaminondas, C. & Dimitrius, P., 1996. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients in Binary Mixtures with UNIFAC. A Critical Evaluation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1438-1445.
- FRANCO Jr, M. R., 1998. Medidas de equilíbrio líquido-vapor pelo método do arraste. Tese de Doutorado. Departamento de Processos Químicos. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. 220 pg..
- Fredenslund, A., Gmehling, J. & Rasmussen, P., 1977. *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC*, Elsevier scientific publishing company, Amsterdam-Oxford-New York
- Fredenslund, A., Jones, R. & Prausnitz, J., 1975. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE Journal* (vol. 21, nº 6).
- Gmehling, J., Rasmussen, P., Fredenslund, A., 1982. Vapor-liquid by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 2, *Ind Eng. Chem. Des. Dev.* 1982, 118-127.
- Gmehling, J., Li, J. & Schiller, M., 1993. A modified UNIFAC model: 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamics properties, *Ind Eng. Chem. Res.*, 32, 178-193.
- Hooper, H. H., Michel, S. & Prausnitz, J. M., 1988. Correlation of liquid-liquid equilibria for some water-organic liquid systems in the region 20-250 °C, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 2182-2187
- Li, J., Dallas, A. J., Eikens, D. I. & Carr, P. W., 1993. Measurement of large infinite dilution activity coefficients of nonelectrolytes in water by inert gas stripping and gas chromatography, *Anal. Chem.*, 65, 3212-3218

- Kojima, K., Zhang, S., Hiaki, T., 1997. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water, *Fluid Phase Equilibria*, 131, 145-179.
- Kojima, K., Zhang, S., Hiaki, T., 1998. Prediction of infinite dilution activity coefficients for systems including water based on the group contribution model with mixture-type groups, *Fluid Phase Equilibria* 149, 27-40.
- Park, J. H., Lee, J. E. & Carr, P. W., 1991. The predictive accuracy for estimating infinite dilution activity coefficients by  $\gamma^\infty$ -based, *Journal of Solution Chemistry*, vol. 20, N<sup>o</sup> 12.
- Sandler, S. I., 1999. Unusual chemical thermodynamics. *J. Chem. Thermodynamics*, 31, 3-25.
- Suojiang, Z., Toshihiko, H. & Kazuo, K., 1998. Prediction of infinite dilution activity coefficients for systems including water based on the group contribution model with mixture-type groups, *Fluid Phase Equilibria*, 149, 27-49.
- Zhang, S., Hiaki, T., Hongo, M & Kojima, K., 1998. Prediction of infinite dilution activity coefficients in aqueous solutions by group contribution models, *Fluid Phase Equilibria*, 144, 97-112
- Thomas, E. R. & Eckert, C. A., 1984. Prediction of limiting activity coefficients by a modified separation of cohesive energy density model and UNIFAC, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, 194-209
- Tinoco, Jr., Sauer, K. & Wang, J., 1995. *Physical Chemistry*, 3<sup>th</sup> edition, Prentice Hall.
- Van Holde, K., Johnson, W. & Ho, P., 1998. *Principles of physical biochemistry*, Prentice Hall.