



NOVO MODELO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE BASEADO EM CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS UTILIZANDO UMA TEORIA DE SUPERFÍCIES DE CONTATO

Renan Pereira Gerber, Rafael de Pelegrini Soares

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: {rpgerber, rafael}@enq.ufrgs.br

Resumo: Modelos de coeficiente de atividade baseados em contribuição de grupos como o UNIFAC obtiveram grande sucesso e são amplamente utilizados. Porém, este tipo de modelo exige uma grande quantidade de dados experimentais para que as suas matrizes de parâmetros sejam determinadas. Em contra partida, os modelos tipo COSMO utilizam resultados de cálculos de mecânica quântica em substituição aos dados experimentais e apenas um pequeno conjunto de parâmetros universais precisa ser calibrado. Entretanto, estes modelos ainda não apresentam a precisão necessária para tarefas como o projeto de sistemas de separação. Neste trabalho é apresentada uma alternativa que mescla estas duas famílias de modelos. O novo modelo, F-SAC, é baseado em contribuições de grupo, como o UNIFAC, porém a energia de interação entre os grupos é resultado de uma teoria de superfícies de contato, similar ao COSMO-SAC. Os parâmetros do modelo foram calibrados para 21 grupos funcionais. O F-SAC apresentou um melhor ajuste, erro médio absoluto de 0,10 contra 0,13 do UNIFAC (Do) e 0,24 do COSMO-SAC. Para o F-SAC foram ajustados 63 parâmetros, com os mesmos grupos funcionais o UNIFAC requer cerca de 420 parâmetros. Estes resultados demonstram o potencial do modelo proposto.

Palavras-chave: COSMO-RS, COSMO-SAC, IDAC, contribuição de grupos, UNIFAC

1. Introdução

A predição confiável de propriedades termodinâmicas de substâncias em solução é a chave para a concepção e otimização de muitos processos industriais. Em particular para processos de separação, a predição do coeficiente de atividade é crucial.

Atualmente, os modelos preditivos de coeficiente de atividade de maior sucesso são os baseados em contribuição de grupos, tais como UNIFAC e UNIFAC modificado (GRENSEMANN & GMEHLING, 2005). No entanto, estes modelos requerem uma grande quantidade de dados experimentais para que as suas matrizes de parâmetros sejam determinadas. A necessidade de dados experimentais é tão grande que, mesmo para um número limitado de grupos funcionais, ainda não foi possível completar estas matrizes com os parâmetros para todas as possíveis interações. Uma alternativa recente são os modelos baseados em COSMO (*CONductor-like Screening Model*), que usam os resultados de cálculos de mecânica quântica (MQ) em substituição aos dados experimentais e apenas um pequeno conjunto de parâmetros universais deve ser calibrado. O primeiro modelo dessa categoria foi COSMO-RS (*for Real Solvents*) (KLAMT, 1995). Estes modelos estão ganhando espaço e pequenas modificações são continuamente propostas na literatura (GRENSEMANN & GMEHLING, 2005; WANG *et al.*, 2007, 2009; HSIEH *et al.*, 2010; GERBER & SOARES,

2010, 2011; SOARES, 2011). Entretanto, os modelos tipo COSMO-RS ainda não apresentam a precisão necessária para tarefas como o projeto de sistemas de separação (KLAMT *et al.*, 2010).

Neste trabalho é apresentada uma alternativa que mescla estas duas famílias de modelos de coeficiente de atividade, aqui chamado de F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*). O novo modelo é baseado em contribuições de grupo, como o UNIFAC, porém a energia de interação entre os grupos é resultado de uma teoria de superfícies de contato, similar ao COSMO-RS ou COSMO-SAC (*Segment Activity Coefficient*) (LIN & SANDLER, 2002). O F-SAC considera que cada substância pura é formada por diversos grupos funcionais e os parâmetros do modelo são as cargas aparentes de superfície de cada grupo. Na formulação proposta neste trabalho, são necessários três parâmetros para descrever cada grupo funcional. A princípio, uma vez ajustados os parâmetros de cada grupo funcional, estes funcionariam para descrever a interação para qualquer par de grupos. Assim, o número de parâmetros do modelo cresce proporcionalmente ao número de grupos funcionais, enquanto que no UNIFAC os parâmetros de interação crescem proporcionalmente ao quadrado do número de grupos. O mesmo acontece com outros modelos clássicos que dependem de parâmetros de interação entre moléculas, como Wilson, NRTL e UNIQUAC.

Para este primeiro estudo foram considerados apenas

21 grupos funcionais. Os parâmetros do modelo F-SAC foram calibrados em função de dados experimentais do coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC - *Infinite Dilution Activity Coefficient*). As previsões do modelo calibrado foram comparadas com uma implementação do modelo UNIFAC (Do) utilizando uma matriz de parâmetros disponível na literatura (JAKOB *et al.*, 2006) e COSMO-SAC (GERBER & SOARES, 2011) através do erro médio absoluto no IDAC para mais de 800 misturas em diferentes temperaturas.

2. O Novo Modelo: F-SAC

O método F-SAC, sendo proposto no presente trabalho, assim como o método de contribuição de grupos UNIFAC e os modelos baseados em COSMO, é um modelo de energia livre de Gibbs de excesso (G^E). Assim, permite a predição dos coeficientes de atividade da fase líquida em função da temperatura e da composição (FREDENSLUND *et al.*, 1975). O coeficiente de atividade é calculado como a soma de uma parte combinatorial e uma parte residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{res}} + \ln \gamma_i^{\text{comb}} \quad (1)$$

O termo combinatorial deve levar em conta a contribuição não-energética, representando a parte puramente entrópica devido ao fato de estarmos misturando substâncias com tamanho e forma diferentes (contribuição da entropia de excesso). O termo residual leva em conta os efeitos energéticos, podendo ser visto como a contribuição da entalpia de excesso.

2.1. Termo Combinatorial

Nesta proposta inicial, a contribuição do termo combinatorial do F-SAC segue a mesma formulação do UNIFAC modificado, calculado através do Volume de van der Walls (R_k) e da área superficial (Q_k) dos grupos funcionais. Dessa forma, os valores de R_k e Q_k são reutilizados, conforme tabelados em (JAKOB *et al.*, 2006). A formulação é reproduzida a seguir:

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5 q_i \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right] \quad (2)$$

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

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (4)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (5)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (6)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (7)$$

onde $v_k^{(i)}$ é o número de subgrupos k no componente i .

2.1. Termo Residual

Para a contribuição residual, o método F-SAC faz uso da mesma formulação presente no modelo COSMO-SAC. A diferença reside na utilização de contribuição de grupos em substituição dos cálculos de química quântica. Nestes modelos, a contribuição energética é baseada em uma

teoria de pares de superfícies em contato. Inicialmente cada molécula é assumida como estando dentro de uma cavidade imersa em um condutor perfeito. Nesta situação hipotética, superfícies de carga aparente podem ser calculadas usando o método de química quântica COSMO. Os resultados típicos para as superfícies de carga aparente estão representados na Figura 1-a. Então, em essência, o modelo leva em conta a diferença energética entre a situação em que dois segmentos de superfície estão em contato quando comparados ao seu contato inicial, imersos em um condutor perfeito. Para cada par formado, o condutor é parcialmente excluído. Esta situação é apresentada na Figura 1-b, que representa um possível contato. Finalmente, pode-se imaginar que cada molécula, inicialmente imersa em um condutor, é sequencialmente colocada em contato com outras moléculas até que o estado de real solução é alcançado (onde não há condutor entre elas).

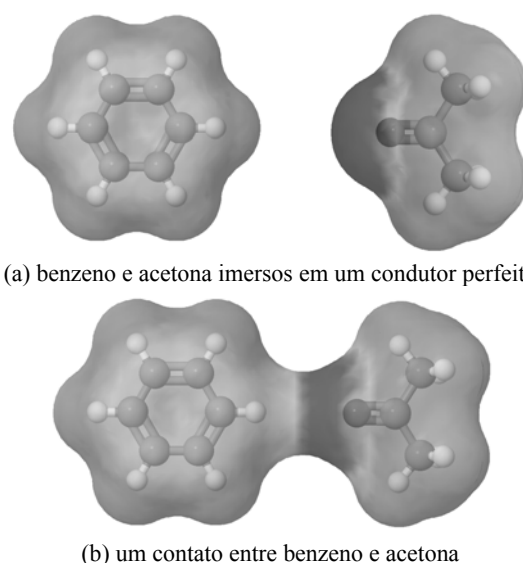


Figura 1. Representação de duas moléculas em um condutor perfeito (a) e em contato (b).

Claramente, na solução real há infinitos arranjos possíveis e, portanto, um tratamento de termodinâmica estatística faz-se necessário. O primeiro passo para este tratamento é a projeção da distribuição tridimensional de carga aparente em um histograma bi-dimensional, que é conhecido como o perfil σ , $p_i(\sigma)$. Os perfis sigma equivalentes para as moléculas presentes na Figura 1-a estão representados na Figura 2.

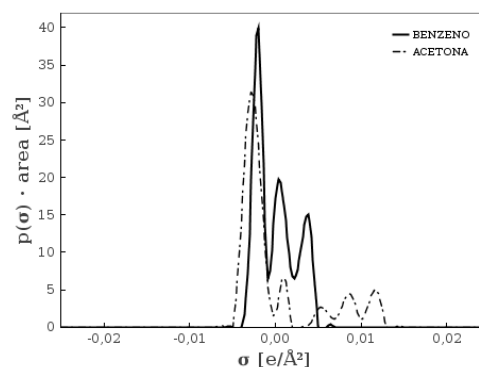


Figura 2. Perfil sigma do benzeno e acetona.

O perfil σ é então utilizado, para prever coeficientes de atividade de substâncias em mistura. Neste

ponto reside a principal diferença entre os modelos COSMO-SAC e F-SAC. No novo modelo, ao invés de utilizar a técnica COSMO para obter os perfis σ , é proposto que cada grupo funcional tem o seu próprio perfil sigma $p_k(\sigma)$ de modo que o perfil sigma da molécula seja dado por:

$$p_i(\sigma) = \sum_k v_k^{(i)} p_k(\sigma) \quad (8)$$

onde $v_k^{(i)}$ é o número de subgrupos k no componente i .

Como uma proposta inicial, foi sugerido que o perfil sigma de cada grupo funcional pode ser representado por três parâmetros empíricos: θ_k^0 , θ_k^+ e σ_k^+ . Onde θ_k^0 representa a fração de área neutra do grupo funcional, θ_k^+ a fração da área com carga positiva e σ_k^+ é a densidade de carga do segmento positivo. Com isso é possível calcular a fração de área com carga negativa θ_k^- e qual sua carga σ_k^- de modo a manter o grupo funcional k neutro:

$$\theta_k^- = 1 - \theta_k^+ \quad (9)$$

$$\sigma_k^- = -\frac{\sigma_k^+ \theta_k^+}{\theta_k^-} \quad (10)$$

Esta representação e o significado dos parâmetros do modelo estão representados na Figura 3. Para esta representação esquemática, foi escolhido o benzeno por esta molécula conter apenas um grupo funcional, o CH_2 em aromáticos.

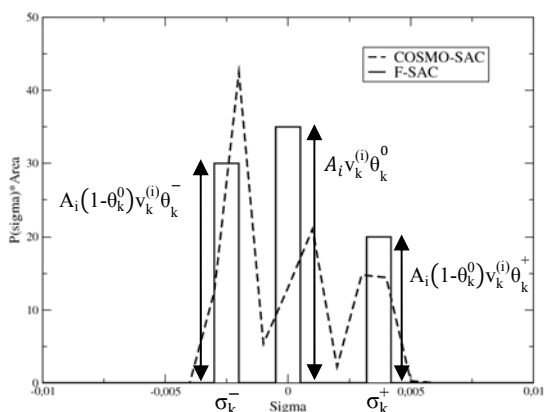


Figura 3. Perfil sigma do benzeno para COSMO-SAC e simplificação proposta para o F-SAC.

O perfil σ de um conjunto de moléculas $p(\sigma)$, assim como nos modelos baseados em COSMO, é a simples composição dos perfis σ de seus componentes, ponderado pelas composições em mistura:

$$p(\sigma) = \sum_i x_i p_i(\sigma) \quad (11)$$

onde x_i é a fração molar da substância i .

Assim, o termo residual pode ser calculado pela diferença entre a energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto na solução S e para restaurar a carga em um líquido puro i :

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \frac{\beta(\Delta G_{i/s}^{\text{res}} - \Delta G_{i/i}^{\text{res}})}{RT} \quad (12)$$

onde β é um fator empírico introduzido por (GERBER & SOARES, 2010).

A energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto pode ser obtida por:

$$\frac{\Delta G_{i/s}^{\text{res}}}{RT} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_s(\sigma_m) \quad (13)$$

onde n_i é o número total de segmentos em uma molécula e $\ln \Gamma_s(\sigma_m)$ é o logaritmo natural do coeficiente de atividade de cada segmento de carga, dado por:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = - \ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (14)$$

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \left(\frac{\alpha'}{2} \right) (\sigma_m + \sigma_n)^2 + c_{hb} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}] - \sigma_{hb} \min[0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}] \quad (15)$$

onde α' é a constante de desajuste de carga; c_{hb} é a constante de ligação de hidrogênio; σ_{hb} é o sigma de corte para ligação de hidrogênio; σ_{acc} e σ_{don} são o maior e o menor valores de σ_m e σ_n .

Neste estudo inicial só foram consideradas substâncias que conhecidamente não formam ligação de hidrogênio, assim, o parâmetro c_{hb} pode ser definido como zero, bem como σ_{hb} .

3. Resultados e Discussão

Neste trabalho, para o cálculo do termo combinatorial do método F-SAC, foram utilizados os volumes de van der Waals e áreas superficiais dos grupos funcionais da tabela mais recente do UNIFAC modificado disponível na literatura (JAKOB *et al.*, 2006). Para o termo residual são utilizados os parâmetros universais do COSMO-SAC disponibilizados por (GERBER & SOARES, 2011).

Como estudo inicial, somente 21 grupos funcionais foram considerados. Para a estimação dos parâmetros do perfil sigma destes grupos foram utilizados dados de IDAC disponíveis na literatura (CASTELLS *et al.*, 2000; GERBER & SOARES, 2010). Os valores calibrados neste trabalho para parâmetros do modelo F-SAC são apresentados na Tabela 1.

Uma das grandes vantagens do F-SAC frente ao UNIFAC é que são necessários somente três parâmetros por grupo funcional ao invés de parâmetros de interação de cada grupo funcional com os demais. Assim, para os 21 grupos considerados, 63 parâmetros foram ajustados para o F-SAC. Para estes mesmos grupos funcionais, o UNIFAC requer cerca de 420 parâmetros para o cálculo das interações. Isso pode suprir a necessidade do UNIFAC de adicionar novos grupos funcionais (GERBER & SOARES, 2011) de uma forma muito menos custosa.

As predições do modelo calibrado foram comparadas com uma implementação do modelo UNIFAC (Do) e COSMO-SAC através do erro médio absoluto no IDAC para mais de 800 misturas em diferentes temperaturas, Figura 4.

$$\ln \text{IDAC}_{\text{error}} = \sum_{i=1}^N \left| \ln \gamma_{i, \text{exp}}^{\infty} - \ln \gamma_{i, \text{model}}^{\infty} \right| \quad (11)$$

Para os dados experimentais testados, o F-SAC apresentou um melhor ajuste, com erro médio de 0,10 contra 0,13 do UNIFAC (Do) e 0,24 do COSMO-SAC. Cabe destacar aqui que o F-SAC conseguiu prever todas

as misturas dentro de uma faixa estreita de erro, muito devido ao ajuste de cada grupo funcional separadamente. No UNIFAC destacam-se negativamente a predição de misturas envolvendo ciclo ésteres (GERBER & SOARES, 2011), e no COSMO-SAC misturas envolvendo compostos perfluorados e nitrosos.

Tabela 1. Parâmetros para 21 grupos do F-SAC, determinados neste trabalho.

Grupo	θ_k^0	θ_k^+	σ_k^+
CH ₂	0,7000	0,5000	0,0015
C=C	0,0020	0,8983	0,0001
ACH	0,8643	0,6293	0,0061
ACCH ₂	0,9827	0,9479	0,0023
CH ₂ CO	0,8488	0,5412	0,0111
CCOO	0,5744	0,7434	0,0049
cy-CCOO	0,4716	0,7309	0,0117
CH ₂ O	0,1690	0,8163	0,0023
(C)3N	0,9838	0,5011	0,0257
CCN	0,7617	0,7528	0,0077
CCl	0,7856	0,4290	0,0089
CCl ₂	0,5017	0,5009	0,0045
CCl ₄	0,3893	0,4479	0,0033
ACCl	0,9938	0,0062	0,0011
CNO ₂	0,8738	0,4817	0,0133
CS ₂	0,5878	0,0704	0,0500
DMSO	0,9230	0,2654	0,0272
DMF	0,9029	0,4918	0,0146
CCH ₂	0,4800	0,5497	0,0015
CHCl ₃	0,8763	0,4441	0,0088
CF ₂	0,9513	0,7197	0,0091

4. Conclusão e Trabalhos Futuros

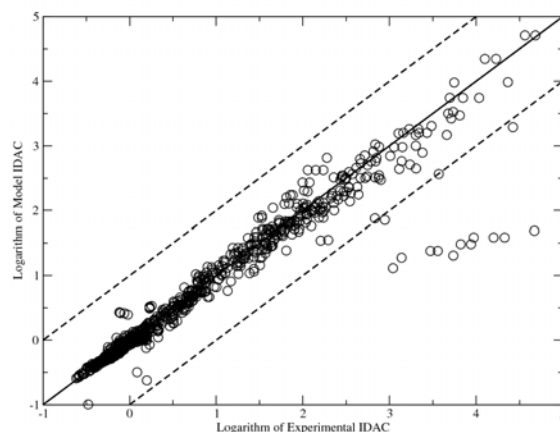
Neste trabalho foi proposto um novo método para o cálculo de coeficientes de atividade, aqui chamado de F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*). Este método é baseado em contribuições de grupo, como o UNIFAC, mas utiliza uma teoria de superfícies de contato similar ao COSMO-RS ou COSMO-SAC.

No F-SAC são necessários apenas três parâmetros por grupo funcional. Assim, para os 21 grupos considerados, 63 parâmetros foram ajustados enquanto que seriam necessários cerca de 420 parâmetros para o UNIFAC. Isso pode suprir a necessidade do UNIFAC de adicionar novos grupos funcionais com uma reduzida necessidade de dados experimentais e de uma forma muito menos custosa.

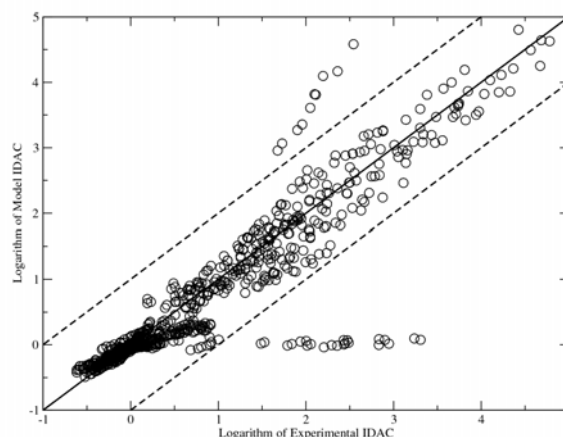
Para este primeiro estudo, as predições do F-SAC foram comparadas com uma implementação do UNIFAC (Do) e do COSMO-SAC através do erro médio absoluto no IDAC (*Infinite Dilution Activity Coefficient*) para mais de 800 misturas em diferentes temperaturas. Para estes dados, o F-SAC apresentou um melhor ajuste, com erro médio absoluto de 0,10 contra 0,13 e 0,24 do UNIFAC (Do) e COSMO-SAC, respectivamente.

Estes resultados demonstram o potencial do modelo proposto, indicando que poderá ter aplicação industrial em curto prazo.

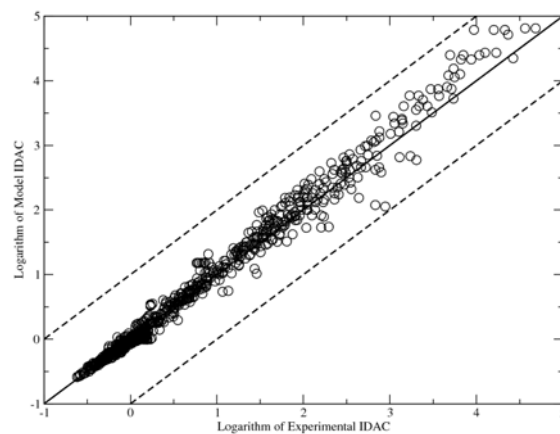
No momento, o número de grupos funcionais do modelo F-SAC está sendo ampliado. A qualidade da predição em diluições finitas e aplicação em equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido também estão sendo avaliadas. Além disso, estão sendo estudadas as possibilidades para a representação de moléculas que formam ligação de hidrogênio e também a utilização do modelo em misturas envolvendo líquidos iônicos.



(a) UNIFAC



(b) COSMO-SAC



(c) F-SAC

Figura 4. Logaritmo do IDAC experimental versus logaritmo do IDAC predito pelos modelos UNIFAC (a), COSMO-SAC (b) e F-SAC (c).

5. Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo CNPq e pela FAPERGS - ARD 2010.

6. Referências

- CASTELLS, C. B.; EIKENS, D. I.; & CARR, P. W. Headspace Gas Chromatographic Measurements of Limiting Activity Coefficients of Eleven Alkanes in Organic Solvents at 25 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 45, p. 369-375, 2000.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; &

PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, p. 1086-1099, 1975.

GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 7488-7496, 2010.

GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. About the predictive capacity of activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Submetido à Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2011.

GRENSEMANN, H.; GMEHLING, J. Performance of a Conductor-Like Screening Model for Real Solvents Model in Comparison to Classical Group Contribution Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 1610-1624, 2005.

HSIEH, C.-M.; SANDLER, S. I.; LIN, S.-T. Improvements of COSMO-SAC for vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium predictions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 297, p. 90-97, 2010.

JAKOB, A.; GRENSEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 7924-7933, 2006.

KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, p. 2224-2235, 1995.

KLAMT, A.; ECKERT, F.; ARLT, W. COSMO-RS: An Alternative to Simulation for Calculating Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 1, p. 101-122, 2010.

LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 899-913, 2002.

SOARES, R. D. P. The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 3060-3063, 2011.

WANG, S.; SANDLER, S. I.; CHEN, C.-C. Refinement of COSMO-SAC and the Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 7275-7288, 2007.

WANG, S.; LIN, S.-T.; WATANASIRI, S.; CHEN, C.-C. Use of GAMESS/COSMO program in support of COSMO-SAC model applications in phase equilibrium prediction calculations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, p. 37-45, 2009.