

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SELEÇÃO DE MODELOS PREDITIVOS PARA CÁLCULO DE COEFICIENTES DE
ATIVIDADE À DILUIÇÃO INFINITA E SUA APLICAÇÃO A SISTEMAS
ENVOLVENDO HIDROCARBONETOS E SOLVENTES: ACETONITRILA E
DIMETILFORMAMIDA.

GERSON ANTAS PORTO

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

SETEMBRO / 1993



P853s Porto, Gerson Antas.
Seleção de modelos preditivos para cálculo de coeficientes de atividade à diluição infinita e sua aplicação a sistemas envolvendo hidrocarbonetos e solventes : acetonitrila e dimetilformamida / Gerson Antas Porto. - Campina Grande, 1993.
174 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 1993.
"Orientação : Prof. Michel François Fossy".
Referências.

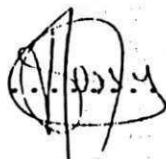
1. Hidrocarboneto - Sistemas. 2. Solventes - Sistemas.
3. Dimetilformamida - Diluição. 4. Acetonitrila - Diluição.
5. Dissertação - Engenharia Química. I. Fossy, Michel François. II. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 661.715(043)

SELEÇÃO DE MODELOS PREDITIVOS PARA CÁLCULO DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE À DILUIÇÃO INFINITA E SUA APLICAÇÃO A SISTEMAS ENVOLVENDO HIDROCARBONETOS E SOLVENTES: ACETONITRILA E DIMETILFORMAMIDA.

GERSON ANTAS PORTO

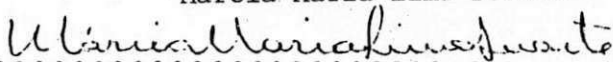
DISSERTAÇÃO APROVADA EM 24 / Setembro / 1993



MICHEL FRANÇOIS FOSSY

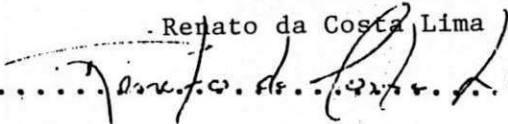
Orientador

Marcia Maria Lima Duarte



Examinador

Renato da Costa Lima



Examinador

Examinador

Campina Grande, SETEMBRO de 1993

GERSON ANTAS PORTO

SELEÇÃO DE MODELOS PREDITIVOS PARA CÁLCULO DE COEFICIENTES DE
ATIVIDADE À DILUIÇÃO INFINITA E SUA APLICAÇÃO A SISTEMAS
ENVOLVENDO HIDROCARBONETOS E SOLVENTES: ACETONITRILA E
DIMETILFORMAMIDA

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia
Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às
exigências para a obtenção do Grau de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

ORIENTADOR: Prof. MICHEL FRANÇOIS FOSSY

Campina Grande - Paraíba

AGRADECIMENTOS

Ao concluir este trabalho, não poderia deixar de agradecer a todas as pessoas que, de certa forma, contribuíram para o êxito de sua realização.

À minha família, em particular a meus pais e irmãos, pelo incentivo e apoio sempre necessários.

Aos amigos da GETEC, pelo carinho durante o período de convivência na COPENE.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química de Universidade Federal da Paraíba.

A todos os colegas do Mestrado. Em particular aos amigos Walter Ribeiro Santos e Antônio André Chivanga Barros.

Ao amigo Engenheiro Luís Geraldo Sena, pela valorosa contribuição na parte computacional.

Às funcionarias do CEDIN, pela amizade e presteza na aquisição dos artigos técnicos requisitados.

À COPENE, pelo apoio e facilidades fornecidos para a realização deste trabalho.

À minha esposa, pela paciência e colaboração emprestados durante o tempo que foi necessário à realização deste trabalho.

DEDICATÓRIA

A meus pais.

A Martha, minha esposa.

A Danilo, meu filho.

RESUMO

Diversos modelos preditivos foram utilizados para a obtenção de coeficientes de atividade à diluição infinita de sistemas binários formados por dimetilformamida (DMF) e acetoneitrila com hidrocarbonetos.

Foram investigadas as habilidades preditivas dos modelos de contribuição de grupos ASOG e diversas versões do UNIFAC, para a predição de coeficientes de atividade dos sistemas acima citados.

Também foram estudados os modelos MOSCED original e modificado por Wen-Teh Chen, bem como introduzidas pequenas modificações com o objetivo de melhorar a qualidade das predições. Notadamente, tentamos melhorar o ajuste dos parâmetros (τ , α e β), com a temperatura, bem como dos parâmetros de assimetria com o objetivo de diminuir a subpredição dos coeficientes de atividade à diluição infinita, observadas com as versões originais.

Os γ^{∞} 's obtidos com os diversos modelos preditivos estudados, foram utilizados para a obtenção de parâmetros de interação binários dos modelos de **Van Laar (26)**, **Margules (27)**, **Wilson (1)**, **NRTL (2)** e **UNIQUAC (3)**. Estes parâmetros foram testados no cálculo de equilíbrio líquido-vapor de sistemas formados por DMF e acetoneitrila com hidrocarbonetos. Os resultados obtidos foram extremamente satisfatórios, comprovando a extrema utilidade dos modelos preditivos de coeficientes de atividade de fase líquida e da utilização destes coeficientes para a obtenção de parâmetros binários.

ABSTRACT

Many predictive models were used to obtain $\gamma^{\infty,S}$ of binaries systems formed with dimetilformamid and acetonitrile with hydrocarbons.

The predictive abilities of contribution models of groups ASOG and diverse versions of UNIFAC were investigated for $\gamma^{\infty,S}$ of the systems with dimetilformamid and acetonitrile.

The predictive ability of original MOSCED model versions and changed by Chen-We-Tah were investigated two, introducing small modifications with the purpose of improving the condition of the predictions.

In fact, we tried to improve the fitting of the parameters τ , α e β with temperature, as the asymmetry parameters with the objective of decrease the sub prediction noticed in $\gamma^{\infty,S}$ prediction with original versions.

The activity of infinite dilution obtained by several models studied had been used to obtaining binary parameters of interaction of models by Van Laar (26), Margules (27), Wilson (1), NRTL (2) and UNIQUAC (3).

Those parameters had been tested on the calculation of liquid-vapor equilibrium of systems with dimetilformamid and acetonitrile hydrocarbons.

The results obtained were extremely satisfactory proving the extremity utilization of predictive models of coefficients of activity of liquid phase and the utilization of those coefficients to obtain binaries parameters.

ÍNDICE

CAPÍTULO	PÁGINA
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Introdução	5
2.2. Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita	7
2.3. Medidas Experimentais de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita	9
2.4. Modelos Preditivos Para Cálculo de Coeficientes de Atividade	11
2.5. Modelos de Contribuição de Grupos	12
2.5.1. Modelo de Contribuição de Grupos ASOG	15
2.5.2. Modelo UNIFAC	17
3. Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Por Modelos de Contribuição de Grupos	24
3.1. INTRODUÇÃO	24
3.2. Solução Analítica de Grupos (ASOG)	26
3.3. Predição de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Pelo Modelo ASOG	32
3.4. Modelo de Contribuição de Grupos UNIFAC	36
3.5. Coeficientes de Atividade Preditos com Diversas Versões do UNIFAC	50
4. Correlação e Predição de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Pelo Modelo MOSCED (Modified Separation of Density Cohesive Energy)	57
4.1. INTRODUÇÃO	57
4.2. O MODELO MOSCED	58
4.3. Refinamento do Modelo MOSCED	68
4.4. Predições de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita por MOSCED	75

4.5.	Novo Ajuste dos Parâmetros de Estimação do MOSCED com a Temperatura	80
4.6.	Predição de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita com as Novas equações do MOSCED original e de Chen	85
5.	Obtenção de Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas de dimetilformamida e acetoneitrila com hidrocarbonetos, a partir de Predições de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita	90
5.1.	INTRODUÇÃO	90
5.2.	Cálculo do Equilíbrio de Fases	91
5.2.1.	Cálculo do Coeficiente de Fugacidade	92
5.2.2.	Cálculo do Coeficiente de Atividade	93
5.3.	Modelos de Composição Local	95
5.3.1.	Modelo de Wilson	95
5.3.2.	Modelo NRTL	97
5.3.3.	Modelo UNIQUAC	97
5.3.4.	Equação de Margules	100
5.3.5.	Equação de Van Laar	101
5.4.	Obtenção de Parâmetros de Interação Binários .	101
5.4.1.	Wilson	103
5.4.2.	NRTL	103
5.4.3.	Modelo UNIQUAC	104
5.4.4.	Equação de Van Laar e Margules	105
5.5.	Aplicação de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita na Obtenção de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor	105
6.	CONCLUSÃO	142
	BIBLIOGRAFIAS	144

APÊNDICES

- A. Tabelas Comparativas de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos Com Modelos de Contribuição de Grupos 149
- Tabela A.1. Coeficientes de Atividade à diluição infinita experimentais e Preditos Para Sistemas Hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila 150
- Tabela A.2. Coeficientes de Atividade à diluição infinita experimentais e Preditos Para Sistemas Hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida 154
- B. Tabelas Comparativas de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo MOSCED 160
- Tabela B.1. Coeficientes de Atividade à diluição infinita experimentais e Preditos Para Sistemas Hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila 161
- Tabela B.2. Coeficientes de Atividade à diluição infinita experimentais e Preditos Para Sistemas Hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida 165

LISTA DE TABELAS

TABELA	PÁGINA
2.1. Aplicações de Modelos de Contribuição de Grupos . . .	14
3.1. Exemplos de Obtenção dos Parâmetros v_{ki} e v_{ki}^{FH} . . .	31
3.2. Parâmetros de Interação de Grupos (m e n) do Modelo ASOG	31
3.3. Comparação Entre ASOG e UNIFAC	42
3.4. Parâmetros de Volume e Área de grupos do Modelo UNIFAC original	44
3.5. Parâmetros de Interação de Grupos do Modelo UNIFAC original	45
3.6. Parâmetros de Interação do Modelo UNIFAC Modificado por Kikic no Termo Combinatorial	47
3.7. Parâmetros de Interação do Modelo UNIFAC (Larsen). .	49
4.1. Formulações Anteriores de Equações de Parâmetros de Solubilidade Multicomponentes	62
4.2. Resumo das Equações Para Cálculo dos Parâmetros MOSCED	66
4.3. Comparação Entre MOSCED e UNIFAC	68
4.4. Equações do MOSCED Modificado Por Chen e seus Parâmetros	74
4.5. Novos Ajustes dos Parâmetros do MOSCED com a Temperatura	82
4.6. Novos Ajustes dos Parâmetros do MOSCED de Chen Com a Temperatura	83
4.7. Parâmetros do Modelo MOSCED a 20° Centígrados . . .	84

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
2.1. Parâmetros de Interação de Grupos do Modelo ASOG	21
2.2. Matriz dos Parâmetros de Interação de Grupos UNIFAC	21
2.3. Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos de Hexano em diferentes n-Alcanos	22
2.4. Matriz de Parâmetros do UNIFAC (Bastos)	22
2.5. Matriz de Parâmetros do UNIFAC (Larsen)	23
2.6. Matriz de Parâmetros do UNIFAC (Weidlich)	23
3.1. Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo ASOG, Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em acetonitrila	35
3.2. Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo ASOG, Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em dimetilformamida	35
3.3. Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo UNIFAC original, Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em acetonitrila	54
3.4. Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo UNIFAC original, Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em dimetilformamida	54
3.5. Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo UNIFAC (Kikic), Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em acetonitrila	55
3.6. Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo UNIFAC (Kikic), Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em dimetilformamida	55

3.7.	Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo UNIFAC (Larsen), Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em acetonitrila	56
3.8.	Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo UNIFAC (Larsen), Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em dimetilformamida	56
4.1.	Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo MOSCED, Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em acetonitrila	78
4.2.	Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo MOSCED Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em dimetilformamida	78
4.3.	Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo MOSCED (Chen), Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em acetonitrila	79
4.4.	Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo MOSCED (Chen), Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em dimetilformamida	79
4.5.	Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo MOSCED modificado, Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em acetonitrila	88
4.6.	Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo MOSCED modificado, Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em dimetilformamida	88
4.7.	Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo MOSCED (Chen) modificado, Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em acetonitrila	89
4.8.	Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Experimentais e Preditos com o Modelo MOSCED (Chen) modificado, Para Sistemas de Hidrocarbonetos Diluídos em dimetilformamida	89
5.1.	ELV do Sistema: (1) Acetonitrila - (2) Tolueno Com o Modelo UNIQUAC. Parâmetros de γ^{∞} 's do Modelo MOSCED original	108

- 5.2. ELV do Sistema: (1) Acetonitrila - (2) Tolueno
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo UNIFAC original 109
- 5.3. ELV do Sistema: (1) Acetonitrila - (2) Tolueno
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED original 110
- 5.4. ELV do Sistema: (1) Acetonitrila - (2) Tolueno
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo UNIFAC (Larsen) 111
- 5.5. ELV do Sistema: (1) Benzeno - (2) Acetonitrila
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo UNIFAC original 112
- 5.6. ELV do Sistema: (1) Benzeno - (2) Acetonitrila
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED modificado 113
- 5.7. ELV do Sistema: (1) Acetonitrila - (2) Heptano
Com o Modelo de Van Laar. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED modificado por Chen 114
- 5.8. ELV do Sistema: (1) Acetonitrila - (2) Heptano
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo UNIFAC (Kikic) 115
- 5.9. ELV do Sistema: (1) Pentano - (2) Acetonitrila
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo UNIFAC (Larsen) 116
- 5.10. ELV do Sistema: (1) Pentano - (2) Acetonitrila
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED modificado Neste Trabalho 117
- 5.11. ELV do Sistema: (1) 2-metil-Buteno-2 - (2) Acetonitrila
Com o Modelo UNIQUAC. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED modificado Neste Trabalho 118
- 5.12. ELV do Sistema: (1) Trans(1,3)Pentadieno-(2) Acetonitrila
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo UNIFAC (Larsen) 119
- 5.13. ELV do Sistema: (1) 2-Metilbutano - (2) DMF
Com o Modelo UNIQUAC. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo UNIFAC (Larsen) 120
- 5.14. ELV do Sistema: (1) Butano - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED original 121

- 5.15. ELV do Sistema: (1) Ciclohexano - (2) DMF
Com o Modelo UNIQUAC. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED modificado Neste Trabalho 122
- 5.16. ELV do Sistema: (1) Ciclopentano - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo UNIFAC original 123
- 5.17. ELV do Sistema: (1) Isopreno - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED original 124
- 5.18. ELV do Sistema: (1) Heptano - (2) DMF
Com o Modelo NRTL ($\alpha = 0.33$). Parâmetros de γ^{∞} 's
do Modelo MOSCED original 125
- 5.19. ELV do Sistema: (1) Heptano - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's
do Modelo MOSCED de Chen 126
- 5.20. ELV do Sistema: (1) Hexano - (2) DMF
Com o Modelo UNIQUAC. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED original 127
- 5.21. ELV do Sistema: (1) Toluene - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo UNIFAC original 128
- 5.22. ELV do Sistema: (1) Benzeno - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED de Chen 129
- 5.23. ELV do Sistema: (1) Benzeno - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo ASOG 130
- 5.24. ELV do Sistema: (1) Benzeno - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED original 131
- 5.25. ELV do Sistema: (1) 2-Metil-Buteno-2 - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED modificado Neste Trabalho 132
- 5.26. ELV do Sistema: (1) Buteno-2 (Cis) - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED original 133
- 5.27. ELV do Sistema: (1) Buteno-2 (Cis) - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED de Chen modificado Neste Trabalho . . 134

- 5.28. ELV do Sistema: (1) 1,3 Butadieno - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED original 135
- 5.29. ELV do Sistema: (1) Ciclohexano - (2) DMF
Com o Modelo de Margules. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED original 136
- 5.30. ELV do Sistema: (1) Ciclohexano - (2) DMF
Com o Modelo UNIQUAC. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED modificado Neste Trabalho 137
- 5.31. ELV do Sistema: (1) DMF - (2) Buteno-1
Com o Modelo NRTL. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED original 138
- 5.32. ELV do Sistema: (1) Benzeno - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo MOSCED original 139
- 5.33. ELV do Sistema: (1) Benzeno - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson. Parâmetros de γ^{∞} 's do
Modelo UNIFAC original 140
- 5.34. ELV do Sistema: (1) Benzeno - (2) DMF
Com o Modelo de Wilson (C = 0.8). Parâmetros
de γ^{∞} 's do Modelo MOSCED de Chen modificado 142

1. INTRODUÇÃO

Na solução de problemas relacionados com o equilíbrio de fases, deve-se dispor de informações quantitativas acerca da temperatura, pressão e composição do sistema em estudo.

Em qualquer sistema em equilíbrio a distribuição dos componentes entre duas fases (α e β), é sempre abordada partindo-se da relação,

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (1.1)$$

onde (μ_i) é o potencial químico do componente i em uma solução qualquer. Deve-se conhecer como o potencial químico está relacionado com a pressão, temperatura e composição. Para estabelecer estas relações, é conveniente introduzir certas funções auxiliares, tais como fugacidade e atividade, estas funções não resolvem o problema por si, mas elas facilitam o esforço para encontrar a solução, uma vez que tornam o problema fácil de visualizar; fugacidade e atividade são quantidades que possuem um sentido físico muito mais concreto que aquele apresentado pelo abstrato conceito de potencial químico. Essas

quantidades definidas para qualquer componente de uma mistura, são dependentes da concentração e seus valores quando a concentração é muito baixa são chamados valores à diluição infinita.

O estudo do coeficiente de atividade à diluição infinita, gama infinito (γ^∞), de determinados componentes em uma mistura desperta interesse, tanto do ponto de vista prático como teórico. De fato, se considerarmos uma mistura na qual um componente importante está presente em uma concentração muito baixa, o conhecimento do comportamento de uma solução diluída é essencial para se avaliar a recuperação ou separação deste componente. Nos casos onde se requer grandes purezas de um determinado componente, as impurezas certamente estarão presentes numa faixa próxima ou mesmo à diluição infinita. Nestes casos, necessitaríamos de uma coluna de destilação com um número maior de pratos para a sua eliminação do produto contaminado; também neste caso o conhecimento do coeficiente de atividade à diluição infinita seria de grande utilidade.

Do ponto de vista teórico, o interesse por soluções diluídas se dá pela ausência de interações soluto-soluto uma vez que as distâncias médias entre suas moléculas são bastante grandes. Assim as propriedades termodinâmicas à diluição infinita seria uma grande informação em vista da possibilidade da aplicação da teoria das perturbações para descrever o comportamento de uma mistura unicamente em função das propriedades dos componentes puros. Além do mais o coeficiente de atividade à diluição infinita caracteriza a situação onde a

molécula do soluto encontra-se totalmente rodeada pelo solvente; isto indica uma condição de não idealidade máxima enquanto que em condições finitas esta não idealidade seria amenizada. Isto é, o coeficiente de atividade vai tornando-se cada vez mais próximo a unidade, à medida que o componente vai tornando-se puro.

Muitas equações empíricas, tem sido desenvolvidas para o excesso de funções termodinâmicas, as quais contém apenas parâmetros binários. Os coeficientes de atividade à diluição infinita podem ser diretamente usados na obtenção destes parâmetros e conseqüentemente, nas predições de equilíbrios líquido-vapor de misturas binárias ou multicomponentes para as quais não existam dados experimentais disponíveis. Do ponto de vista industrial, a seleção do solvente para a extração de líquidos em destilação azeotrópica ou extrativa pode ser executada com base na razão dos coeficientes de atividades à diluição infinita dos componentes no solvente.

Existem muitas outras vantagens na determinação de γ^{∞} 's. Se dispusermos de um par de coeficientes de atividade à diluição infinita para um determinado binário nas duas faixas de diluição infinita, poderemos predizer a ocorrência ou não de azeótropos para este sistema.

Se

$$\gamma_1^{\infty} < \frac{P_2^s}{P_1^s} < \frac{1}{\gamma_2^{\infty}}$$

ou

$$\gamma_1^{\infty} > \frac{P_2^s}{P_1^s} > \frac{1}{\gamma_2^{\infty}}$$

então existe formação de azeótropo em algum ponto da faixa de concentração finita.

Por tudo isto, esforços estão sendo feitos para melhorar as técnicas experimentais existentes para a determinação de coeficientes de atividades à diluição infinita, bem como os modelos preditivos que se prestam para a determinação destes coeficientes.

O objetivo deste trabalho é selecionar modelos preditivos de coeficientes de atividade, existentes na literatura, com base nas propriedades da substância pura e nos modelos de contribuição de grupos, para aplicação em sistema de hidrocarbonetos em acetonitrila e dimetilformamida.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

O cálculo dos coeficientes de atividades em misturas líquidas, devido à sua grande importância para a engenharia química, foi bastante investigado nas últimas décadas. Os melhores resultados nos cálculos dos coeficientes de atividade são obtidos através das equações semi-empíricas, as quais foram deduzidas de considerações termodinâmicas que usam parâmetros de interações deduzidos a partir das energias de interação entre as moléculas.

Muitas destas equações correlacionam o coeficiente de atividade λ_i de um determinado componente i , com a sua fração molar na fase líquida, x_i , os parâmetros de interação a_{ml} , a_{lm} , para todos os pares de componentes l e m e a temperatura T do sistema.

$$\ln(\gamma_i) = f(x_i, a_{lm}, a_{ml}, T) \quad (l, m = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (2.1)$$

onde n é o número de diferentes componentes na solução. Os parâmetros de interação a_{lm} , a_{ml} são relacionados a diferenças entre energias de interação e são definidos por:

$$a_{lm} = \exp \left[- \frac{(u_{lm} - u_{mm})}{RT} \right] \quad (2.2)$$

e,

$$a_{ml} = \exp \left[- \frac{(u_{lm} - u_{ll})}{RT} \right] \quad (2.3)$$

onde u_{ll} , u_{mm} e u_{lm} são energias de interação entre os pares de moléculas $l - l$, $m - m$ e $l - m$ respectivamente. Os valores destes parâmetros de interação devem ser obtidos a partir de dados experimentais por análise de regressão.

Baseado na termodinâmica clássica e na termodinâmica estatística (teoria da composição local, quasiquímica), várias equações foram propostas para a função f na equação (2.1). As expressões de maior sucesso são as seguintes: equação de Wilson (1), equação NRTL (2), equação UNIQUAC (3), e as equações de Scatchard (4), Hildebrand e Scott (5). Algumas destas equações foram também usadas nos conceitos de contribuição de grupos. Estes modelos contêm uma expressão analítica para a dependência da concentração do coeficiente de atividade, que tem conduzido a excelentes resultados na predição de equilíbrio líquido-vapor (ELV), Deer e Deal (7); Fredenslund (8,9). Muitos pesquisadores têm usado modelos de contribuição de grupos para a predição de coeficientes de

atividade de misturas líquidas em concentrações finitas com grande sucesso.

O valor do coeficiente de atividade à diluição infinita para o desenvolvimento de processos químicos é de fundamental importância. Em particular o interesse por soluções muito diluídas se dá por duas razões:

- Os gamas infinitos tem aplicação direta nos problemas industriais, tais como destilação azeotrópica e extrativa onde o componente mais importante ou as impurezas que se deseja eliminar podem ocorrer em regiões de baixa concentração.

- Com base na termodinâmica clássica, as constantes nas equações empíricas para as funções de excesso, estão relacionadas a quantidades termodinâmicas à diluição infinita; porém estas constantes permitem excelentes predições dos equilíbrios de fases em toda a faixa de concentração.

2.2 Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita

Durante os 20 anos passados, tem sido demonstrado que coeficientes de atividade à diluição infinita podem ser usados para prever coeficiente de atividade sobre toda a faixa de concentração. No passado, eram feitas apenas comparações de coeficientes de atividade em concentrações finitas com dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV). Atualmente, coeficientes de atividade à diluição infinita são utilizados em projetos de processos, pelo menos em estudos

preliminares, para a obtenção de informações úteis acerca do comportamento real dos sistemas em regiões diluídas.

A utilidade do uso de coeficientes de atividade à diluição infinita na representação do equilíbrio de fases tem sido discutida por muitos pesquisadores. Em particular três artigos tratam com rigor deste assunto (10,11,12). Um total de 45 sistemas são analisados nesses artigos.

Existe uma crescente demanda na indústria química e petroquímica, por produtos manufaturados de grande pureza. Essa demanda é impulsionada por duas causas principais: qualidade do produto acabado e preocupação com o meio ambiente. Tradicionalmente os dados de equilíbrio líquido vapor são obtidos nas regiões de concentrações finitas. Muitos engenheiros usam estes dados para estimar parâmetros de interação binários de modelos termodinâmicos bem estabelecidos e fazem extrapolação para as regiões de diluição infinita. Entretanto, em muitos casos estas extrapolações podem conduzir a resultados desastrosos. Um destes casos é mostrado por **Palmer (13)**, onde os erros cometidos na extrapolação para regiões de diluição infinita, pode acarretar em prejuízos de milhões de dólares em modificações do projeto, perda de produção e de solvente.

Separação por destilação na região de baixa concentração é difícil e cara. Isto é devido em parte ao fato de que o número de estágios teóricos aumenta significativamente quando a requerida pureza aproxima-se da região de diluição infinita. Os modelos de composição local

são usados com maior frequência para o cálculo de coeficientes de atividade da fase líquida. Estes modelos assumem uma interação não ideal entre moléculas diferentes na solução. As moléculas exibem os seus maiores graus de não idealidade, quando encontram-se completamente rodeadas por moléculas do solvente. Para a separação de moléculas que encontram-se a nível de diluição infinita, é importante que os parâmetros de interação binários, para um determinado modelo de atividade, sejam obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita. Existem ainda, um grande número de aplicações de coeficientes de atividade à diluição infinita, tais como: avaliação do efeito do solvente nas taxas de reações químicas ou na avaliação do comportamento real das constantes de equilíbrio químico. Na química analítica o conhecimento real do comportamento dos sistemas permite a predição do tempo de retenção em colunas cromatográficas.

2.3 Medidas Experimentais de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita

Muitas técnicas experimentais têm sido desenvolvidas e aperfeiçoadas para tornar a determinação de coeficientes de atividade à diluição infinita, rápida, fácil e mais precisa. Em recentes anos, técnicas, tais como ebulliometria, cromatografia gasosa e cromatografia headspace, (Thomas (14); Thomas et al. (15); Thomas et al. (16); Hussan e Carr (17);

Scott (18); Park e Carr (19)), foram desenvolvidas e aperfeiçoadas com este propósito.

Na ebuliometria diferencial, a diferença entre o ponto de bolha do soluto, na mistura solvente-soluto, é medida de maneira dinâmica a pressão constante, na região de diluição infinita. Os coeficientes de atividade à diluição infinita são calculados através destes dados, usando expressões desenvolvidas por Gatreux e Coates (20). Esta técnica é aplicada a sistemas binários com uma faixa de volatilidade relativa entre 1 e 50.

Na cromatografia gasosa o tempo de retenção do soluto, de aproximadamente um minuto, é medido em uma coluna de recheio à temperatura constante. Os coeficientes de atividade à diluição infinita são relacionados com o tempo de retenção através de várias expressões. Tradicionalmente, estas técnicas têm sido aplicadas com sucesso para sistemas de solutos voláteis em solventes não voláteis (21,22). Recentes modificações têm aumentado a capacidade desta técnica para incluir solventes voláteis em solutos fracamente mais voláteis (23,24,25).

Entretanto, todas estas técnicas apresentam limitações. O método ebuliométrico é limitado a uma faixa de volatilidade relativa dos dois componentes de aproximadamente 0.1 - 10 (Thomas (14); Thomas et al. (15); Scott (18)). O método da cromatografia gasosa é utilizado apenas para medir γ^{∞} 's do componente mais volátil. Cromatografia headspace também é limitado à volatilidade relativa dos componentes do sistema,

e é difícil de usar com compostos que não podem ser medidos com um detetor FID, especialmente água, **Hussan e Carr (17)**. Por todas estas dificuldades, um número muito grande de sistemas químicos de interesse industrial, não podem contar com estas técnicas para a obtenção de seus coeficientes de atividade à diluição infinita. Assim, um modelo preditivo de coeficientes de atividade a partir de propriedades da substância pura ou através de contribuições de grupos, seria de grande utilidade para a indústria química e petroquímica.

2.4 Modelos Preditivos Para Cálculo de Coeficientes de Atividade

Existem na literatura diversos modelos desenvolvidos para o cálculo de coeficientes de atividade, entre outros nós podemos citar: as equações de **Van Laar (26)** e **Margules (27)**, os modelos de composição local **Wilson (1)**, **NRTL (2)** e **UNIQUAC (3)**, modelos de contribuição de grupos **Pierroti (28)**, **ASOG (29)**, **UNIFAC (8,9,30)** e modelos baseados na teoria da solução regular **MOSCED ORIGINAL (31)** e **MOSCED - Chen (32)**.

Estes modelos exibem variados graus de exatidão, conforme a classe de moléculas que compõe o sistema. Não existe um modelo preditivo que seja em geral, melhor que os demais para toda classe de moléculas envolvidas em um sistema químico. O modelo **MOSCED**, a princípio, é o mais indicado para o cálculo de coeficientes de atividade à diluição infinita, uma vez que foi desenvolvido especificamente para cálculo

desta propriedade. Basicamente existem duas correntes de modelos para estimativas de gamas infinitos: os modelos baseados na teoria da solução regular de **Scatchard (4)** e **Hildebrand e Scott (5)**, baseados apenas nas propriedades da substância pura (MOSCED), e os modelos de contribuição de grupos. Como exemplo: ASOG e UNIFAC, que dependem para a sua utilização de parâmetros de volume e área, bem como de parâmetros de interações energéticas entre os grupos funcionais que compõem as moléculas da mistura.

2.5 Modelos de Contribuição de Grupos

Em um sistema químico multicomponente as diferentes substâncias presentes são formadas por unidades estruturais chamadas grupos. Geralmente, em um processo químico, o número de substâncias presentes é muito grande e o número de diferentes misturas com várias combinações destas substâncias ainda maior. Contudo, o número de diferentes grupos que constituem estas substâncias é relativamente pequeno. Sem dúvida, a grande vantagem dos modelos de contribuição de grupos está em poder-se representar o comportamento real de um grande número de sistemas químicos, conhecendo-se apenas informações de uns poucos grupos constituintes destes sistemas.

Os modelos de contribuição de grupos são utilizados para a predição de coeficientes de atividade da fase líquida de misturas binárias ou multicomponente, para as quais pouca

ou nenhuma informação experimental exista, ou quando a teoria da solução regular não possa ser utilizada, em função da presença de compostos polares na solução.

Nos modelos de contribuição de grupos, os sistemas químicos são tratados como uma solução de grupos e não como uma solução de moléculas. Os coeficientes de atividade são calculados em função das propriedades dos grupos e não das moléculas como um todo. A suposição fundamental dos modelos de contribuição de grupos é a aditividade: a contribuição feita por um grupo a uma molécula é independente da contribuição feita por qualquer outro grupo a esta mesma molécula.

Os modelos de contribuição de grupos encontram diversas aplicações na termodinâmica. A **tabela (2.1)**, apresenta algumas destas aplicações. Pode-se notar a extrema importância destes modelos na indústria química e petroquímica, para a estimativa de propriedades termodinâmicas que não estejam disponíveis experimentalmente.

Os mais bem estabelecidos modelos de contribuição de grupos são: ASOG e UNIFAC. Estes modelos são bastante utilizados para o cálculo de coeficientes de atividade de misturas líquidas não eletrolíticas.

Os coeficientes de atividade são calculados por dois termos distintos.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.4)$$

Tabela 2.1. Aplicações de modelos de contribuição de grupos.

Predição de equilíbrio líquido-líquido
Predição de equilíbrio líquido-vapor
Predição de equilíbrio sólido-líquido
Predição de solubilidade de gases
Predição de calor de mistura
Predição de excesso de capacidade de calor
Seleção de solvente para destilação extrativa
Predição do tempo de retenção em GLC
Determinação da influência do solvente na taxa de reação química
Determinação de atividades em soluções poliméricas
Projetos de plantas de separação usando simuladores de processos
Estimação de pressões de vapor de componentes puros
Representações de frações de petróleo

O termo combinatorial $\ln \gamma_i^C$, considera o tamanho e forma da molécula e o termo residual $\ln \gamma_i^R$, leva em consideração as interações energéticas entre os grupos. A parte residual pode ser calculada pelo conceito de solução de grupos.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_i^{(k)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.5)$$

A idéia de usar contribuição de grupos para estimar propriedades termodinâmicas, foi primeiro sugerida por Langmuir (33). A partir destas idéias, Derr e Deal (7), desenvolveram o método de contribuição de grupos para o cálculo de coeficientes de atividade.

Para considerar as diferenças no tamanho e forma das moléculas, o ASOG usa a expressão de Flory-Huggins

(34,35,36), enquanto o modelo UNIFAC usa o termo de **Staverman** (37). Para descrever a dependência da concentração dos coeficientes de atividade de grupos Γ_k e $\Gamma_k^{(1)}$ o modelo ASOG usa a equação de **Wilson** (1) enquanto o UNIFAC usa as equações do modelo **UNIQUAC** (3).

Para a formulação completa de um modelo de contribuição de grupos, para cálculo de coeficientes de atividades, é necessário definir:

1. A equação usada para calcular $\ln \gamma_i^c$
2. A equação usada para calcular Γ_k e $\Gamma_k^{(1)}$
3. Os grupos funcionais que compõem as moléculas.

2.5.1 O Modelo Contribuição de Grupos ASOG (Analytical Solution of Groups)

O modelo de contribuição de grupos ASOG, foi desenvolvido por **Deer** e **Deal** (7), para cálculo de coeficientes de atividade da fase líquida. Em princípio os coeficientes de atividade podem ser determinados para qualquer mistura multicomponente, bastando-se apenas conhecer os parâmetros de interação de grupos entre os grupos funcionais que constituem a mistura. **K. Tochigi** e **K. Kojima** (29), obtiveram uma matriz de parâmetros de grupos, para 31 tipos de grupos diferentes, com base em dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), tornando o ASOG muito mais útil para cálculo de equilíbrios de fases. Posteriormente esta matriz

foi estendida e revisada por **K. Tochigi et al. (38)**, figura (2.1), para 43 grupos avaliados, usando para obtenção dos parâmetros dados de equilíbrio líquido - vapor e gamas infinitos.

Os parâmetros de interação de grupos a_{kl} entre os grupos k e l são considerados como sendo função da temperatura.

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \quad (2.6)$$

onde m_{kl} e n_{kl} são parâmetros independentes da temperatura. Isto dá quatro parâmetros por par de grupos (m_{KL} , m_{LK} , n_{KL} e n_{LK}). **Tochigi et al. (39)** modificaram a equação anterior para:

$$\ln a_{kl} = \ln \left(\frac{v_l}{v_k} \right) - \frac{b_{kl}}{T} \quad (2.7)$$

onde n_{kl} e n_{lk} são os números de átomos, exceto átomos de hidrogênio nos grupos l e k . Esta modificação reduz o número de parâmetros para dois por par de grupos (b_{kl} e b_{lk}).

O modelo ASOG tem sido utilizado por **Tochigi et al. (40)**, para a predição de ELL de sistemas ternários com razoável sucesso, considerando o fato de que os parâmetros de interação usados foram estimados com base em dados de ELV. O método tem sido usado mais recentemente para a predição de ELL com boa exatidão **Ochi et al. (41)**.

Ashraf e Vera (42) propuseram um método simplificado de contribuição de grupos similar ao ASOG. O método, chamado

SIGMA, tem sido testado com os mesmos parâmetros independentes da temperatura, para a predição de ELV e calor de mistura, para sistemas binários e multicomponentes de sistemas contendo grupos CH_2 , OH e Cl.

2.5.2 Modelo UNIFAC (UNIQAC Functional Groups Activity Coefficients)

O modelo UNIFAC foi proposto inicialmente por **Fredenslund (8)**, para cálculo de coeficientes de atividade da fase líquida de misturas não eletrolíticas. O modelo combina os conceitos da Analytical Solution of Groups com uma extensão da teoria quasequímica para misturas líquidas **UNIQAC (3)**. O modelo necessita para sua implementação de pelo menos dois parâmetros de interação por par de grupos funcionais contidos no sistema, além dos parâmetros de área e volume de cada grupo. Estes parâmetros podem ser obtidos por **Bondi (43)**.

A matriz de parâmetros original contém 18 grupos avaliados. Para estender a aplicabilidade do modelo diversos autores tem aumentado a matriz de parâmetros de interação de grupos (**A. Fredenslund et al. (9)**, **Gmehling et al (44)**, **Macedo et al. (45)**, **Tiegs et al. (46)** e **H. K. Hansen et al. (47)**). Atualmente a matriz de parâmetros conta com 50 grupos, **figura (2.2)**, avaliados para cálculo de equilíbrio líquido-vapor, numa faixa de temperatura entre 250 e 450 K. Além dos

parâmetros de interação de grupos, o modelo UNIFAC necessita de parâmetros de volume e área de grupos R_k e Q_k .

Skjold-Jorgensem et al. (48), modificou o modelo UNIFAC pela introdução de uma dependência funcional do número de coordenação com a temperatura. O UNIFAC modificado foi particularmente ajustado para a representação de misturas contendo componentes não associados. O modelo apresentou excelente melhora no cálculo de entalpias de excesso e equilíbrio líquido-vapor.

Magnusen et al. (49), desenvolveram uma tabela de parâmetros especialmente ajustados com base em equilíbrio líquido-líquido, tornando o UNIFAC um modelo de contribuição de grupos bastante versátil.

As deficiências dos modelos de contribuição de grupos estão particularmente concentradas no termo combinatorial e no ajuste dos parâmetros de interação com a temperatura. Assim por exemplo, o termo combinatorial conduz a desvios negativos da lei de Raoult, os quais são muito grandes quando moléculas de tamanhos muito diferentes são consideradas. A **figura (2.3)**, mostra os coeficientes de atividades do hexano em diferentes alcanos, preditos com diversos modelos de contribuição de grupos, em função do número de carbonos destes alcanos (solventes). Podemos notar que os resultados obtidos com o ASOG e UNIFAC estão consideravelmente abaixo dos resultados experimentais. Uma vez que, apenas solventes parafínicos foram utilizados nestes cálculos, os coeficientes de atividade são obtidos apenas em função do termo

combinatorial. Isto implica em um termo combinatorial inadequado, que necessita ser melhorado.

Kikic et al. (50) modificaram o termo combinatorial do modelo UNIFAC e obtiveram excelentes progressos nas predições de coeficientes de atividade à diluição infinita de sistemas binários e energia de excesso de Gibbs. Esta modificação essencialmente, leva em consideração o afastamento da idealidade do sistema devido ao tamanho e forma das moléculas. **Bastos et al. (51)** utilizaram a modificação proposta por Kikic para obter uma matriz de parâmetros para 48 grupos principais diferentes, os parâmetros de interação de grupos já ajustados são mostrados na **figura (2.4)**. Devido a importância dos coeficientes de atividade à diluição infinita em diversas áreas de aplicação, estes parâmetros foram obtidos com base apenas em dados destes coeficientes. Com isso, espera-se que os coeficientes de atividade à diluição infinita preditos com estes parâmetros estejam mais próximos dos valores reais destes coeficientes.

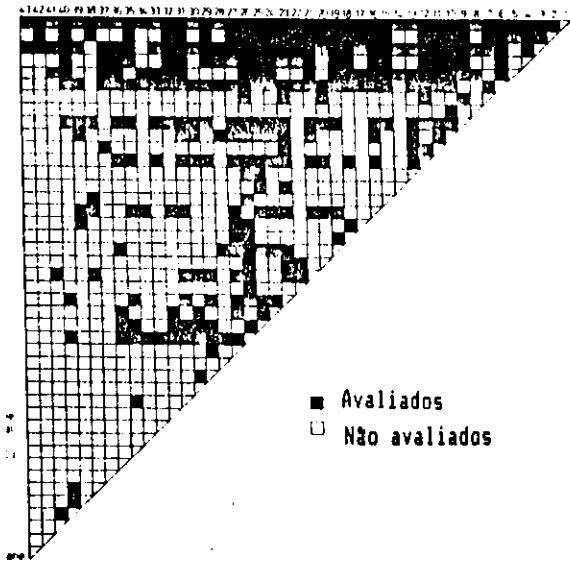
O modelo UNIFAC, na sua versão original, tem como outra grande desvantagem, o fato de serem os parâmetros de interação de grupos considerados independentes da temperatura. Com o objetivo de corrigir esta deficiência **Larsen et al. (52)**, introduziram, além da modificação proposta por **Kikic et al. (50)**, uma modificação no termo residual, mais especificamente no cálculo dos parâmetros de interação de grupos que passaram a ser tratados como uma função da temperatura. A **figura (2.5)** mostra a matriz de

parâmetros de interação de grupos obtidos por Larsen. Esta modificação sacrificou a simplicidade do modelo, mais aumentou, consideravelmente, a precisão das predições de entalpias de excesso e do equilíbrio líquido-vapor. Esta nova versão apresenta seis parâmetros por par de grupos funcionais presentes no sistema, contra apenas dois da versão original.

Weidlich et. al. (53), desenvolveu uma versão do UNIFAC, que difere do original no termo combinatorial, no ajuste dos parâmetros de interação de grupos com a temperatura e ajuste dos parâmetros de área e volume de grupos junto com os parâmetros de interação de grupos. Esta versão apresentou resultados bastantes satisfatórios nas predições de coeficientes de atividades à diluição infinita, entalpia de excesso e equilíbrio líquido-vapor.

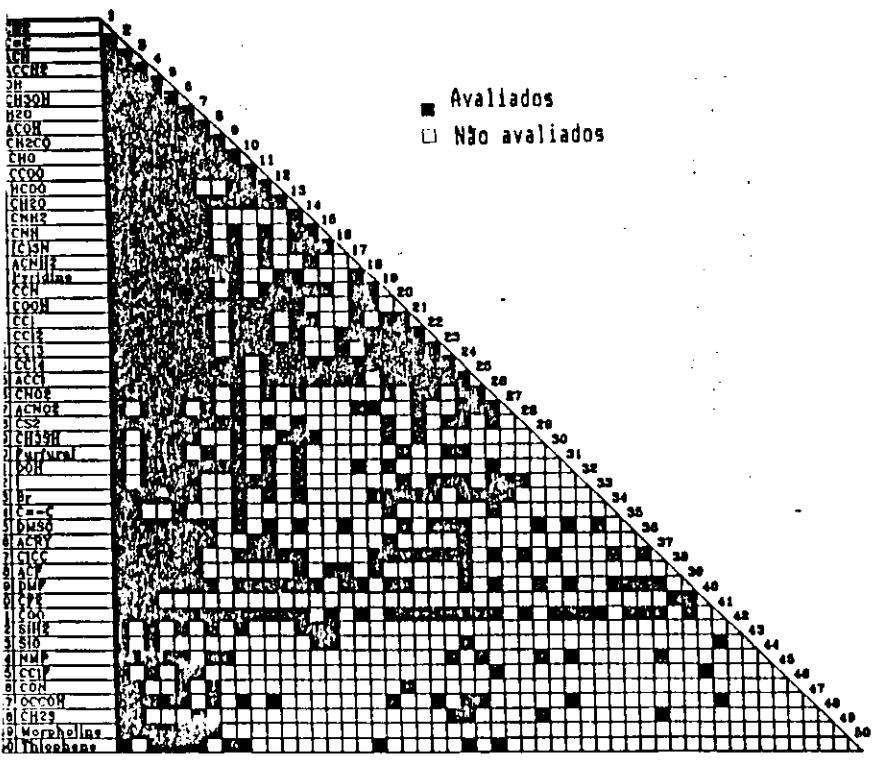
A figura (2.6), mostra os parâmetros de interação de grupos ajustados para uso desta nova versão do modelo UNIFAC.

Esta versão contém seis parâmetros de interação de grupos por par de grupos presentes na mistura.



■ Avaliados
□ Não avaliados

ira 2.1 Parâmetros de interação de grupos do modelo ASOG.



■ Avaliados
□ Não avaliados

Figura 2.2 Matriz dos parâmetros de interação de grupos UNIFAC.

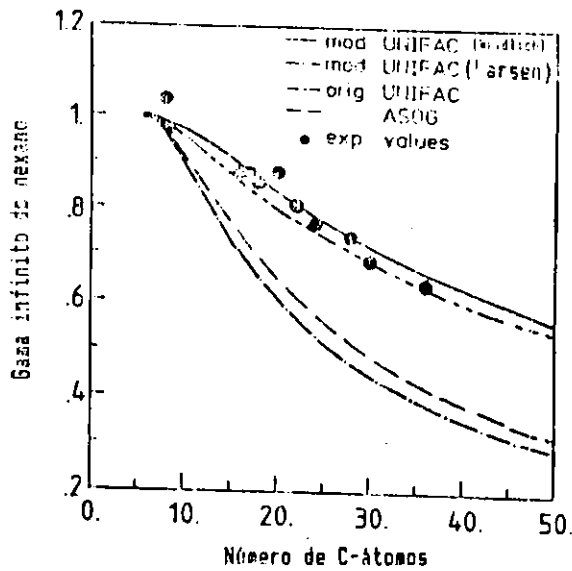


Figura 2.3 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos de hexano em diferentes n-alcenos.

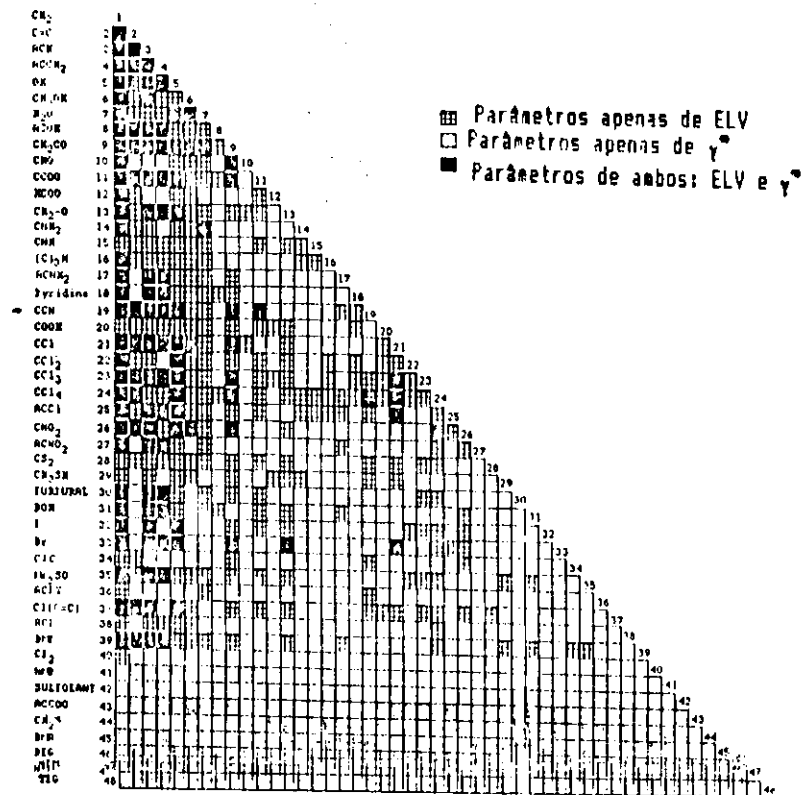


Figura 2.4 Matriz de parâmetros do UNIFAC (Pastos).

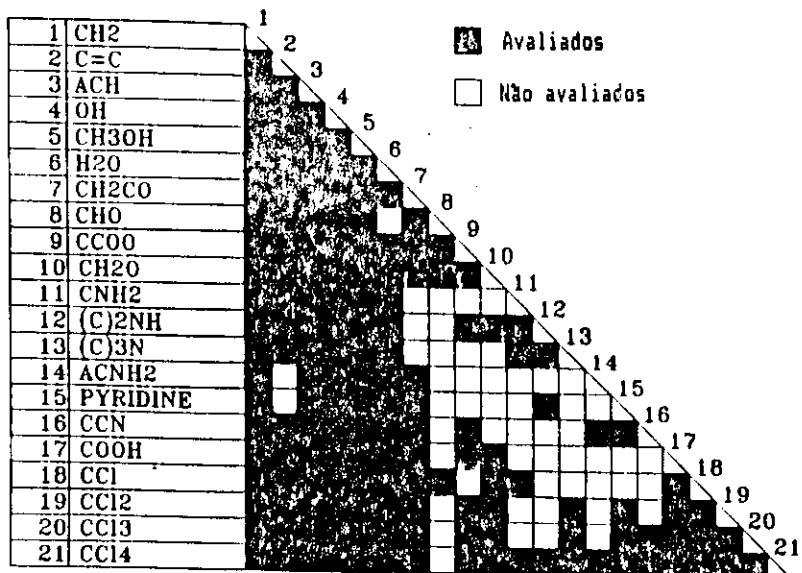


Figura 2.5 Matriz de parâmetros do UNIFAC (Larsen).

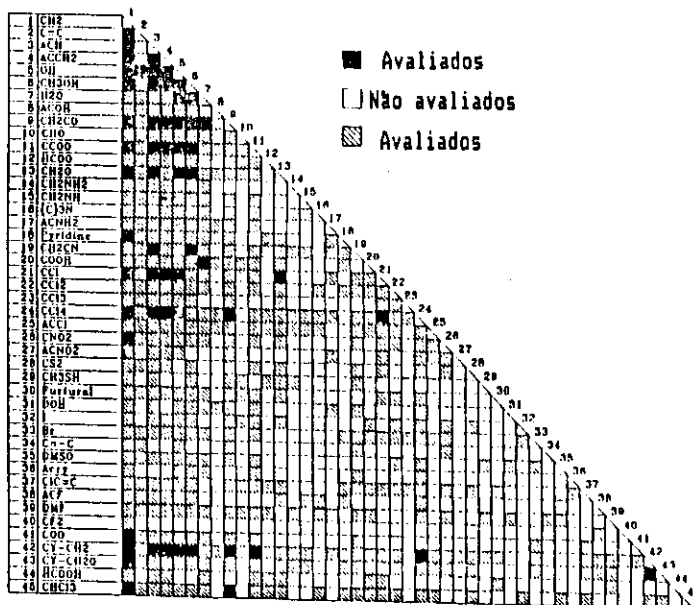


Figura 2.6 Matriz de parâmetros do UNIFAC (Weidlich).

3. Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita por Modelos de Contribuição de grupos

3.1 Introdução

Existe na literatura um grande número de modelos de contribuição de grupos que se prestam para o cálculo de coeficientes de atividades, bem como de diversas outras propriedades termodinâmicas de interesse para o desenvolvimento de processos químicos e petroquímicos.

A idéia de usar modelos de contribuição de grupos não é recente. **Langmuir (33)** foi quem primeiro sugeriu a possibilidade de se desenvolver um modelo baseado apenas nos grupos constituintes de uma mistura e não em suas moléculas como um todo. Um grupo é uma unidade estrutural identificável contida nas moléculas constituintes de uma determinada mistura tais como: o grupo metileno em uma parafina ou uma hidroxila em um álcool. O encorajamento para o avanço das pesquisas, com base nos modelos de contribuição de grupos se dá a partir do princípio de que o número de grupos estruturais moleculares em

uma determinada mistura é muito menor que o número de substâncias presentes. Assim, em qualquer processo químico industrial, o número de grupos estruturais envolvidos é sempre muito menor que o número de moléculas envolvidas no processo. Por esta razão, o número de parâmetros de interação necessários fica bastante reduzido e um número menor de dados básicos torna-se necessário para um completo conhecimento do processo.

Diferentes modelos de contribuição de grupos tem sido desenvolvidos a partir das idéias de Langmuir. Entre outros podemos citar: Pierroti (28), Wilson e Deal (6), ASOG (Derr e Deal (7), Kojima, (29)), equação NRTL (Renon e Prausnitz, (2), equação BWG (Brui, 54), UNIFAC (Fredenslund, (8,9)), DISQUAC (55) (Kehiaian, 1983), SUPRFAC (56) (Fredenslund, 1985), efetivo UNIFAC (57) (Nagata, 1981), Sheller (58) (1965), Ratcliff e Chal (59) (1969), Sigma (42) (Ashraf, 1980), AGSM (60) (Nguyen, 1974), QCGST (61) (Abusleme, 1985), Nitta (62) (1977). Todos estes modelos, usam a idéia de que as interações físicas (van der Waals), entre moléculas polifuncionais podem ser estimadas assumindo-se apenas as interações entre os grupos que constituem estas moléculas.

Para a maioria dos modelos mencionados, o número de parâmetros de interação de grupos avaliados é muito limitado, por isso sua aplicação fica limitada a um número muito pequeno de sistemas químicos. Apenas para os modelos UNIFAC e ASOG existe um grande número de parâmetros avaliados, sendo estes os modelos de contribuição de grupos mais populares e que merecem portanto maior atenção. O modelo ASOG é baseado nos modelos de

soluções de **Wilson (1)** e **Flory-Huggins (34,35,36)**. O UNIFAC por sua vez, é baseado no modelo **UNIQUAC (3)** (Universal Quasi-Chemical), o qual tentou generalizar a teoria quasi-chemical de **Guggenheim's (63)** para misturas líquidas de moléculas fortemente não ideais de diferentes formas e tamanhos. UNIFAC é relativamente pouco superior ao ASOG, apenas pelo fato do UNIQUAC ser um pouco superior ao modelo de WILSON no qual o ASOG está baseado, e em função de no ASOG o tamanho dos grupos serem determinados arbitrariamente. Por exemplo, os grupos CH_2 , CH e CO são fixados com o tamanho 1.0 enquanto o grupo éster, COO , é fixado com o tamanho 3.0. No UNIFAC esta arbitrariedade não existe já que estes parâmetros são determinados antecipadamente usando procedimentos bem estabelecidos.

3.2 Solução Analítica de Grupos (ASOG)

O coeficiente de atividade de um determinado componente i em uma solução é comumente representado por γ_i . No modelo ASOG, o excesso de potencial químico $\ln \gamma_i$ é assumido como sendo a soma das contribuições $\ln \gamma_i^{\text{FH}}$ devido as diferenças nos tamanhos moleculares e as interações de grupos $\ln \gamma_i^{\text{G}}$, devido as diferenças nas forças moleculares.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{FH}} + \ln \gamma_i^{\text{G}} \quad (3.1)$$

A contribuição devido à diferença no tamanho molecular é calculada fazendo uso da **equação (3.2)**, a qual é similar à equação de Flory - Huggins.

$$\ln \gamma_i^{FH} = \ln \frac{v_i^{FH}}{\sum_j v_j^{FH} x_j} + 1 - \frac{v_i^{FH}}{\sum_j v_j^{FH} x_j} \quad (3.2)$$

onde:

v_j^{FH} = Número de átomos (exceto átomos de hidrogênio), na molécula j.

x_j = Fração molar do componente j na solução.

O somatório na **equação (3.2)** cobre todos os componentes na solução líquida.

A contribuição das interações de grupos é obtida da **equação (3.3)**. O somatório das contribuições dos grupos individuais feitos sobre a solução é dado por:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_K v_{ki} (\ln \Gamma_k - \Gamma_k^{(i)}) \quad (3.3)$$

O modelo ASOG usa a equação de **Wilson (1)** para representar o coeficiente de grupos, onde:

v_{ki} = Número de átomos, exceto átomos de hidrogênio, no grupo K da molécula i.

Γ_k = O coeficiente de atividade de grupo do grupo K.

$\Gamma_k^{(i)}$ = O coeficiente de atividade do grupo K no estado padrão (componente i puro).

O somatório na **equação (3.3)** cobre todos os grupos na solução líquida. O coeficiente de atividade de grupo Γ_k é uma função da temperatura, das frações molares de cada grupo na solução líquida e é dado pela equação de Wilson. **TOCHIGI e KOJIMA (29)**, introduziram a técnica de computar o número de termos v_{ki} , nas equações do modelo ASOG, isto trouxe um progresso significativo em relação às técnicas passadas, possibilitando a utilização do modelo ASOG para a predição de equilíbrio líquido-líquido, embora baseado na equação de Wilson.

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_l X_l a_{kl} + 1 - \sum_l \frac{X_l a_{lk}}{\sum_m X_m a_{lm}} \quad (3.4)$$

onde:

a_{kl} = Parâmetros de interação característico dos grupos k e l

($a_{k1} \neq a_{1k}$).

X_l = Fração de grupo do grupo l na solução líquida. É dado pela **equação (3.5)**.

$$X_l = \frac{\sum_i x_i v_{li}}{\sum_i x_i \sum_k v_{ki}} \quad (3.5)$$

Nesta equação v_{ki} é feito igual a 1.6 para a água enquanto que para os CH e C em alcanos v_{ki} vale respectivamente 0.7 e 0.5. Assim $v_{H_2O}=1.6$, $v_{CH}=0.7$ e $v_C=0.5$. Estes valores foram ajustados empiricamente com base em comparações feitas entre

valores de coeficientes de atividades experimentais e preditos pelo modelo.

O somatório na **equação (3.4)** cobre todos os grupos constituintes da mistura. Na **equação (3.5)** o somatório é feito sobre todos componentes e grupos. O coeficiente de atividade de grupo Γ_k , do grupo k no estado padrão é calculado de maneira similar com a **equação (3.4)**.

A não idealidade de determinado componente em uma mistura é devido à diferença no tamanho das moléculas bem como às forças intermoleculares de interação originárias dos diferentes grupos funcionais contidos na solução. O ASOG resume estas não idealidades em parâmetros de interação obtidos de coeficientes de atividades à diluição infinita e dados experimentais de equilíbrio líquido - vapor. O sucesso na aplicação destes parâmetros, para a predição de ELV em condições isobáricas ou isotérmicas, requer que sua dependência da temperatura seja corretamente representada.

Deer e Deal (7), fizeram um gráfico do logaritmo dos parâmetros de interação a_{k1} e a_{1k} versus a temperatura para encontrar esta dependência e sugeriram que apesar destes parâmetros variarem muito regularmente com a temperatura, é bastante perigoso fazer extrapolações para faixas muito largas de temperatura. Tochigi e Kojima (29), sugeriram que o logaritmo destes parâmetros pudessem ser representados como uma função linear do inverso da temperatura.

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \quad (3.6)$$

onde:

m_{kl} , n_{kl} = Par de parâmetros característicos dos grupos

k e l, independentes da temperatura.

T = temperatura em Kelvin.

Para aplicar a **equação (3.6)** no ASOG para a predição de coeficientes de atividade, é necessário conhecer os parâmetros de interação de grupos (m_{kl} e n_{kl}), para todos os grupos presentes no sistema. Os parâmetros de interação a_{kl} , podem então ser determinados para qualquer temperatura de interesse, possibilitando o cálculo de coeficientes de atividade para uma larga faixa de temperatura e para todos os sistemas químicos que contenham os mesmos pares de grupos.

Os parâmetros de interação de grupos ASOG utilizados neste trabalho foram determinados por **Tochigi et al. (38)**, com base em dados experimentais de ELV e gamas infinitos. A **figura (2.1)** mostra o número de parâmetros de interação de grupos já ajustados do modelo ASOG. A **tabela (3.1)** mostra alguns exemplos de obtenção dos parâmetros v_{ki} e v_i^{FH} necessários na utilização do modelo ASOG. A **tabela (3.2)**, mostra os parâmetros de interação de grupos utilizados neste trabalho para a predição de coeficientes de atividades à diluição infinita de sistemas formados por dimetilformamida (DMF) e acetonitrila com hidrocarbonetos.

Tabela 3.1 Exemplos de obtenção dos parâmetros v_{ki} e v_i^{FH} .

GRUPO	COMPOSTO	FÓRMULA	v_{ki}	v_i^{FH}
CH ₂	N-PENTANO	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₂ : 5	5
	2,3 DIMETILBUTANO	CH ₃ (CHCH ₃) ₂ CH ₃	CH ₂ : 5.6	6
C=C	1-HEXENO	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂	CH ₂ : 4, C=C: 2	6
	2-METILBUTENO-1	CH ₃ CHCH ₃ CH=CH ₂	CH ₂ : 2.8, C=C: 2	5
ArCH	BENZENO	C ₆ H ₆	ArCH: 6	6
	TOLUENO	C ₆ H ₅ CH ₃	CH ₂ : 1, ArCH: 6	7
CyCH	CICLOHEXANO	C ₆ H ₁₂	CyCH: 6	6
	ETILCICLOHEXANO	C ₆ H ₁₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ : 1, CyCH: 6	8
CN	ACETONITRILA	CH ₃ CN	CH ₂ : 1, CN: 2	6
DMF	DIMETILFORMAMIDA	C ₃ H ₇ NO	DMF: 5	5

Tabela 3.2 Parâmetros de interação de grupos (m e n), do modelo ASOG.

L	1. CH ₂		2. C=C		3. ArCH		4. CyCH		5. CN		6. DMF	
	m	n	m	n	M	n	m	n	m	n	m	n
1. CH ₂	0.00	0.00	0.7767	-94.4	-0.7457	146.0	0.1530	2.1	-0.0786	10.4	-0.1442	112.0
2. C=C	-0.4816	-58.9	0.00	0.00	-0.0622	-140.0	-1.0732	263.4	0.7720	-186.5	-1.2730	452.7
3. ArCH	0.7297	-176.8	0.0744	88.8	0.00	0.00	-0.3288	156.3	-0.2142	176.4	1.629	-394.0
4. CyCH	-0.1842	0.3	1.2487	-347.0	0.5301	-251.0	0.00	0.00	1.4239	-278.4	-1.6170	511.4
5. CN	1.2569	-990.6	-1.4116	-48.1	-0.1163	-379.9	-4.5090	478.7	0.00	0.00	n.a	n.a
6. DMF	1.5415	-794.2	2.2580	-862.2	-2.8986	724.5	2.8862	-1057.6	n.a	n.a	0.00	0.00

Os dados básicos usados na determinação dos parâmetros de interação de grupos são de ELV e gamas infinitos, armazenados no Dortmund DATA Bank.

A função objetivo usada para ajustar os parâmetros de interação de grupos foi a seguinte:

$$F_{obj} = W_1 \sum_{i=1}^n (\ln \gamma_{i,exp} - \ln \gamma_{i,calc})^2 + W_2 \sum_{i=1}^n (\ln \gamma_{i,exp}^{\infty} - \ln \gamma_{i,calc}^{\infty})^2 \quad (3.7)$$

O método simplex é de **Nelder e Mead (64)**, foi utilizado para minimizar a função objetivo. Na **equação (3.7)**, w_1 e w_2 são os fatores de pesos que dependem, respectivamente, do número de pontos dados de ELV e gamas infinitos, utilizados na obtenção dos parâmetros de interação de grupos. Como regra foi adotado 5 para w_1 e 1 para w_2 .

3.3 Predições de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita pelo modelo ASOG.

O modelo ASOG é utilizado essencialmente para a predição de equilíbrio líquido - vapor de sistemas binários ou multicomponentes com muito sucesso. **TOCHIGI e KOJIMA (29)**, têm mostrado uma série destas predições para sistemas binários de substâncias de diferentes naturezas e contendo os mais variados tipos de grupos, para os quais os parâmetros de interação são conhecidos.

A habilidade preditiva do modelo ASOG para cálculo de coeficientes de atividade à diluição infinita foi testada para sistemas formados por dimetilformamida (DMF) e acetonitrila com hidrocarbonetos. O modelo ASOG apresentou desvios da ordem de 17.50 % para os sistemas com dimetilformamida e 25.33 % para os sistemas com acetonitrila. Uma síntese dos resultados é

mostrado nas tabelas A.1 e A.2, do apêndice A. Foram considerados para efeito de comparação com as predições do modelo ASOG, mesmo aqueles coeficientes de atividade à diluição infinita que, provavelmente, não estavam com seus valores corretamente determinados, por exemplo: o valor do coeficiente de atividade à diluição infinita medido experimentalmente por diferentes autores, para sistemas de acetonitrila com octano na temperatura de 298 K, são bastante distintos. Os valores apontados na literatura são 61.30 e 52.46, existindo uma diferença de cerca de 17 % entre eles. Este tipo de problema ocorre em quase todos os binários de acetonitrila com os hidrocarbonetos estudados aqui. Uma idéia qualitativa acerca das predições feitas com o ASOG para estes sistemas é dada na **figura (3.1)**, onde foi feito um gráfico dos gamas infinitos experimentais contra os gamas infinitos preditos pelo modelo. Pode-se verificar que em geral ocorre sub-predição dos gamas infinitos para a maioria dos pontos estudados. Provavelmente este problema ocorre, devido a um termo combinatorial inadequado, além dos parâmetros de interação de grupos serem considerados independentes da temperatura. O maior problema na utilização do modelo para estes sistemas, está nas predições feitas para hidrocarbonetos cíclicos saturados, onde ocorreram os maiores desvios devido provavelmente a um ajuste inadequado dos parâmetros de interação com acetonitrila.

Para sistemas formados por DMF e hidrocarbonetos o desvio médio cometido foi de 17.50%. Este resultado é bastante razoável, podendo o modelo ser utilizado para a obtenção de

parâmetros de interação de modelos termodinâmicos quando informações experimentais não forem disponíveis na literatura. A faixa de temperatura mais indicada para uso do modelo é de 303 a 423 K, uma vez que os parâmetros de interação de grupos foram otimizados nesta faixa. O valor das predições é bastante sensível ao número de átomos de carbonos do soluto na solução. Para misturas binárias onde o número de átomos de carbono do soluto é menor que sete, as predições feitas são sempre menores que os valores experimentais, ao passo que para número de átomos de carbono no soluto igual a sete ou oito, as predições são bastantes concordantes com os resultados experimentais. Para número de átomos de carbono no soluto maior ou igual a nove as predições são sempre maiores que os valores experimentais. A razão disto encontra-se em um inadequado termo combinatorial, onde são levados em consideração o tamanho e forma da molécula.

Os resultados obtidos para sistemas binários de DMF e hidrocarbonetos estão mostrados na **tabela A.2**, do apêndice A. Uma visão qualitativa destas predições é dada na **figura (3.2)**, onde se pode notar que para a maioria dos pontos avaliados ocorre sub-predição dos gamas infinitos. Deve-se notar que para estes sistemas os parâmetros de interação de grupos dos hidrocarbonetos cíclicos saturados, estão melhor ajustados permitindo predições bastantes satisfatórias, o que não ocorre com os sistemas contendo acetonitrila.

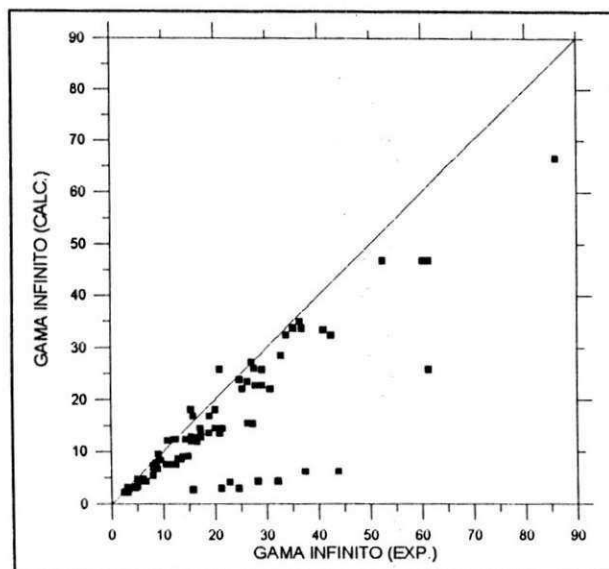


Figura 3.1 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo ASOG, para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila.

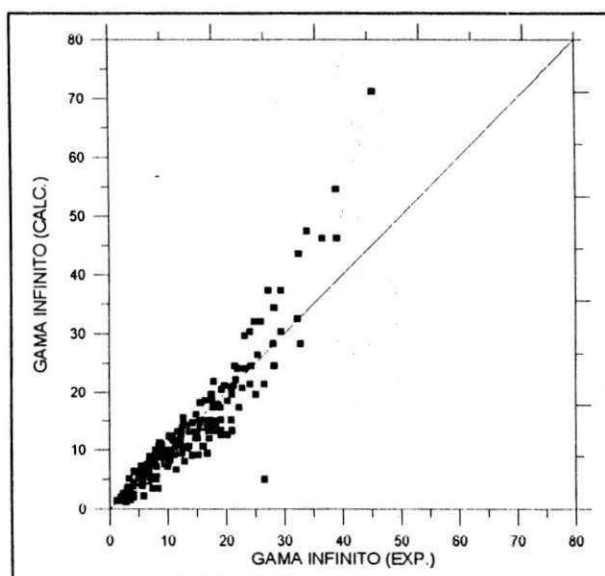


Figura 3.2 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo ASOG, para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida.

3.4 Modelo de Contribuição de Grupos UNIFAC

O modelo de contribuição de grupos UNIFAC, desenvolvido por **Fredenslund (8)**, é baseado nos conceitos do modelo **UNIQUAC (3)** e **ASOG (7)**. **UNIQUAC** é um modelo para cálculo de coeficientes de atividade de misturas líquidas, desenvolvido através da aplicação da teoria do entrelaçamento quase-química de **Guggenheims (63)** para misturas líquidas, através do uso de frações de área e volume dos componentes da mistura. O modelo **ASOG (7)** é baseado na idéia de que a solução pode ser encarada como uma mistura de grupos funcionais independentes de todos os componentes da solução, e assume que a contribuição de qualquer grupo funcional feita para o coeficiente de atividade de uma substância é independente de qualquer outro grupo funcional desta substância, isto é, a energia livre de interação de uma espécie com outra é assumida como sendo a soma de contribuições de grupos funcionais independentes.

A idéia básica na utilização do modelo UNIFAC, bem como de qualquer outro modelo de contribuição de grupos, concentra-se na obtenção de coeficientes de atividade de misturas líquidas, para a obtenção de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas para as quais não existem dados experimentais. Na utilização do modelo UNIFAC, faz-se uso de parâmetros de interação de grupos que são obtidos de dados de equilíbrio líquido-vapor experimentais ou de coeficientes de atividade à diluição infinita. Posteriormente esses parâmetros são usados para a predição de coeficientes de atividades de outros

sistemas para os quais não contamos com informações experimentais, mas que contenham os mesmos grupos funcionais que deram origem a estes parâmetros.

As suposições fundamentais do UNIFAC são:

1 - O logaritmo do coeficiente de atividade é assumido como sendo a soma de duas contribuições: uma parte combinatorial, essencialmente devido ao tamanho e forma das moléculas da mistura, e uma parte residual, devido à energia de interação entre os grupos constituintes das moléculas. A equação básica fica então para qualquer molécula i na solução:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.8)$$

combinatorial residual

Esta distinção entre dois tipos de contribuições para $\ln \gamma_i$ é necessária, uma vez que a não idealidade da fase líquida causada pelo tamanho e forma das moléculas, não podem ser associadas com energia de interação de grupos.

2 - Na contribuição das interações de grupos, a parte residual é assumida como sendo a soma das contribuições individuais de cada grupo soluto na solução menos a soma das contribuições individuais dos componentes puros vizinhos.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_K v_{ki} (\ln \Gamma_k - \Gamma_k^{\theta}) \quad (3.9)$$

onde,

$K = 1, 2, \dots, N$, onde N é o número de diferentes grupos na mistura.

Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo K na solução.

$\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo K em uma solução de referência contendo apenas moléculas do tipo i;

v_{ki} é o número de grupos do tipo k na molécula i.

Na **equação 3.9**, o termo $\ln\Gamma_k^{(i)}$ é necessário para obter a normalização de modo que o coeficiente de atividade torne-se unitário quando x_i tende a 1 (um). O estado padrão para o coeficiente de atividade de grupos não necessita ser definido devido ao cancelamento dos termos.

3 - As contribuições individuais de grupos em uma mistura contendo grupos dos tipos $K = 1, 2, 3, \dots, N$, são assumidas como sendo apenas uma função das concentrações dos grupos e da temperatura.

$$\Gamma_K, \Gamma_K^{(i)} = F(X_1, X_2, \dots, X_N; T) \quad (3.10)$$

Os mesmos grupos funcionais são utilizados para representar Γ_k e $\Gamma_k^{(i)}$. as frações de grupos são representadas por:

$$X_k = \frac{\sum_i v_{ki} x_i}{\sum_i \sum_j v_{ji} x_j} \quad (3.11)$$

onde:

$i = 1, 2, \dots, M$ (número de componentes)

$j = 1, 2, \dots, N$ (número de grupos)

Segundo esta suposição, o coeficiente de atividade residual para todas as misturas de acetronitrila-alcanos podem, por exemplo, ser calculados pela mesma função F. Isto é, os mesmos parâmetros são usados para representar o equilíbrio

líquido-vapor de misturas de acetonitrila-octano e misturas de acetonitrila-decano.

O coeficiente de atividade combinatorial é calculado usando o potencial de **Staverman (37)**, da mesma maneira que no modelo **UNIQUAC (3)**.

As equações necessárias são as seguintes:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (3.12)$$

com:

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) ; Z = 10 ; \quad (3.13)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.14)$$

Fração de área da superfície molecular; e

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.15)$$

Fração de volume molecular

com,

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad (3.16)$$

Volume de van der Waals, e

$$q_i = \sum_k v_{ki} Q_k \quad (3.17)$$

Parâmetro de área de van der Waals

onde:

v_{ki} é o número de grupos do tipo k na molécula i

R_k é o parâmetro de volume de grupo do grupo k

Q_k é o parâmetro de área de grupo do grupo k

$j = 1, 2, \dots, M$ (número de componentes)

$k = 1, 2, \dots, N$ (número de grupos na molécula i)

O coeficiente residual do grupo k é calculado da seguinte forma:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_j^m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_j^m \left(\theta_m \psi_{km} / \sum_j^n \theta_n \psi_{nm} \right) \right] \quad (3.18)$$

A equação (3.18) é utilizada também para cálculo de Γ_{ki} . Esta equação é similar àquela utilizada no modelo UNIQUAC para calcular o coeficiente de atividade residual. Com,

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^N Q_n X_n} \quad (3.19)$$

Fração do parâmetro de área de grupos, e

$$X_m = \frac{\sum_j v_{mj} x_j}{\sum_j x_j \sum_k v_{ki}} \quad (3.20)$$

Fração de grupos

onde:

v_{mj} é o número de grupos do tipo m no componente j

v_{nj} é o número de grupos do tipo n no componente j

Os parâmetros de interação do modelo UNIFAC aparecem na equação (3.18). Eles são calculados através da expressão:

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad (3.21)$$

A expressão (3.21) contém os parâmetros de interação de grupos, a_{nm} que medem a diferença na energia de interação entre um grupo n e um grupo m e entre dois grupos m. Deve-se notar que $a_{nm} \neq a_{mn}$ e que os parâmetros de interação de grupos são feitos independentes da temperatura.

A habilidade preditiva dos modelos ASOG, UNIFAC para a predição de coeficientes de atividade à diluição infinita foi avaliada por Rizzi e Huber (65) (1981), para diversos sistemas de interesse industrial. Diversas séries homólogas de sistemas binários foram estudadas e comparados os resultados obtidos com as equações do modelo ASOG e UNIFAC. A tabela(3.3), mostra os resultados obtidos por Rizzi e Huber. Apesar dos resultados obtidos serem aproximadamente equivalentes, com o modelo ASOG mostrando-se ligeiramente superior; sabemos contudo que, em princípio, o modelo UNIFAC é considerado superior ao ASOG, uma vez que está baseado no modelo UNIQUAC que é ligeiramente superior ao modelo de Wilson, no qual o modelo ASOG está baseado. Além disso, no ASOG o cálculo do tamanho de grupos é feito de maneira arbitrária. No UNIFAC esta arbitrariedade não existe já que os tamanhos de grupos são determinados, a priori, utilizando procedimentos bem estabelecidos. Outra vantagem do UNIFAC é a existência de um grande número de parâmetros de interação de grupos já ajustados. O ASOG conta ainda com a desvantagem de não fazer distinção entre alguns componentes, como por exemplo penteno-1 e penteno-2, o que torna os

coeficientes de atividade destes componentes iguais quando preditos pelo modelo. Isto é sabidamente falso, uma vez que, resultados experimentais mostram que estes coeficientes são bastante diferentes para estes componentes, a uma determinada temperatura, quando em contato com um determinado solvente. Por esta razão, apesar destes modelos apresentarem resultados em muitos casos equivalentes, esforços estão sendo feitos para melhorar a habilidade preditiva do UNIFAC.

Tabela (3.3) Comparação entre ASOG e UNIFAC¹

Homólogos	Erro (%)	
	ASOG	UNIFAC
Alcanos-álcoois	12.08	13.60
Alcanos-cetonas	12.80	12.80
Alcanos-benzeno-alquilbenzeno	7.80	7.70
Álcoois-cetonas	23.50	24.00
Álcoois-Água	9.30	11.40
Alcanos-Álcoois	13.10	13.70

¹ Rizzi, Huber (65).

O modelo UNIFAC torna-se o mais popular quando coeficientes de atividade de misturas líquidas são necessários, notadamente em concentrações finitas onde o modelo é mais preciso e portanto mais confiável. Os parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC original, **Fredenslund (8)**, tem sofrido revisões e extensões com o objetivo de melhor representar os coeficientes de atividade da fase líquida, e

conseqüentemente as predições de equilíbrios líquido-vapor de sistemas para os quais não dispomos de dados experimentais, bem como ampliar o número de grupos estruturais para os quais se pode fazer uso do modelo UNIFAC.

Os parâmetros utilizados neste estudo foram obtidos por **Henrik K. Hansen et al. (47)**. Os parâmetros de superfície e área são baseados nos trabalhos de **Bondi (43)** (Veja **Fredenslund (9)**). Os parâmetros de interação de grupos foram estimados com base em mais de 1400 dados de equilíbrio líquido-vapor. Estes parâmetros foram ajustados através da minimização da função objetivo mostrada na **equação (3.22)**. Onde y_i é a fração molar do componente i na fase vapor e P é a pressão. Hansen fixou com base em experimentos os valores de σ_y e σ_P , respectivamente em 0.003 e 0.5 mmHg. O método de LEVENBERG-MARQUART foi usado para minimizar a função objetivo.

$$F_{obj} = \sum \left[\frac{(y_{i,calc} - y_{i,exp})}{\sigma_y} \right]^2 + \left[\frac{(P_{i,calc} - P_{i,exp})}{\sigma_P} \right]^2 \quad (3.22)$$

A **tabela (3.4)**, mostra os parâmetros de volume e área de grupos necessários para a utilização do modelo.

A **tabela (3.5)**, obtida de Hansen, mostra os parâmetros de interação de grupos que foram utilizados neste trabalho.

Foram utilizados os parâmetros de interação de grupos constituintes dos compostos dimetilformamida, acetonitrila e hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos, para estimativa de coeficientes de atividade à diluição infinita de sistemas binários formados por estes compostos.

Tabela 3.4 Parâmetros de volume e área de grupos do modelo UNIFAC original

Grupo principal	Sub-Grupo	Rk	Qk	Exemplo de obtenção de grupos	
1 CH ₂	CH ₃	0.9011	0.848	Heptano	2 CH ₃ , 5 CH ₂
	CH ₂	0.6744	0.540	Decano	2 CH ₃ , 8 CH ₂
	CH	0.1169	0.220	2-Metilpropano	3 CH ₃ , 1 CH
	C	0.2195	0.000	Neopentano	4 CH ₃ , 1 C
2 C=C	CH ₂ =CH	1.3454	1.176	Octeno-1	1 CH ₃ , 5 CH ₂ , 1 CH ₂ =CH
	CH=CH	1.1167	0.867	Hexeno-2	2 CH ₃ , 2 CH ₂ , 1 CH=CH
	CH ₂ =C	1.1179	0.988	2-Metil-Buteno-1	2 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 CH ₂ =C
	CH=C	0.8860	0.676	3-Metil-Buteno-2	3 CH ₃ , 1 CH=C
	C=C	0.6605	0.485	2,3-Dimetilbuteno-2	4 CH ₃ , 1 C=C
3 ACH	ACH	0.5313	0.400	Naftalina	8 CH ₃ , 2 AC
	AC	0.3662	0.120	Estireno	1 CH ₂ =CH, 5 ACH, 1 ACCH ₃
4 ACCH ₂	ACCH ₃	1.2663	0.986	Tolueno	5 ACH, 1 ACCH ₃
	ACCH ₂	1.0396	0.660	Etilbenzeno	1 CH ₃ , 5 ACH, 1 ACCH ₃
5 CCN	CH ₃ CN	1.8701	1.724	Acetonitrila	1 CH ₃ CN
6 DMF	DMF	3.0856	2.736	Dimetilformamida	1 DMF

Tabela 3.5 Parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC original.

k	1	2	3	4	5	6
1						
1 CH ₂	0.00	86.02	61.13	76.50	597.0	485.3
2 C=C	-36.36	0.00	38.81	74.15	336.9	-70.45
3 ACH	-11.12	3.446	0.00	167.15	212.6	245.6
4 ACCH ₂	-69.70	-113.6	-146.8	0.00	6096.0	5629.0
5 CCN	24.82	-40.62	-22.97	-138.4	0.00	-151.5
6 DMF	-31.95	249.0	-133.9	-240.2	150.6	0.00

Kikic et al. (50), mostraram que quando o modelo é usado para a predição de coeficientes de atividade à diluição infinita, resultados insatisfatórios são produzidos. As causas de tais falhas podem ser atribuídas a um inadequado termo combinatorial. A figura (2.3), aponta as falhas dos modelos ASOG e UNIFAC na predição de coeficientes de atividades à diluição infinita de sistemas constituídos por hidrocarbonetos diluídos em hexano. Como para estes sistemas o coeficiente de atividade é obtido, exclusivamente, em função do termo combinatorial, estas falhas são originárias de uma inadequada contribuição combinatorial para o coeficiente de atividade.

Kikic et. al. (50), alteraram o termo combinatorial do UNIFAC para melhor representar as predições de coeficientes de

atividade feitas com o modelo para moléculas de diferentes formas e tamanhos.

O termo combinatorial passou a ser calculado da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) + 1 - \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) \quad (3.23)$$

com,

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (3.24)$$

O termo residual é calculado com as mesmas equações do modelo original. Os parâmetros de interação de grupos devem ser estimados considerando-se a modificação do termo combinatorial. Como pode ser notado na **figura (2.3)**, esta modificação produz resultados bem mais exatos que a versão original para sistemas de componentes formados por um único tipo de grupo. Isto comprova que de fato, o termo combinatorial original não é adequado.

Zarkarian et al. (66) e **Alessi et al. (67)**, estudaram a possibilidade da obtenção de parâmetros de interação de grupos, diretamente de coeficientes de atividade à diluição infinita com o propósito de diminuir o erro nas predições destes coeficientes. Partindo desta idéia, **Macedo et al. (45)**, obtiveram uma matriz de parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC com as modificações propostas por **Kikic et al. (50)**. A **tabela (3.6)** mostra os parâmetros de interação de grupos, obtidos por **Bastos et al. (51)**, com modificações

propostas por Kikic, utilizados neste trabalho. A **tabela (3.5)**, apresenta os parâmetros de área e volume de grupos necessários para a utilização do modelo. Estes parâmetros são obtidos de maneira análoga ao UNIFAC original e não dependem de interações entre os grupos, sendo portanto propriedades dos componentes puros.

Larsen et al. (51), desenvolveram uma forma modificada do modelo UNIFAC considerando além das modificações no termo combinatorial, como proposta por Kikic, ajuste dos parâmetros de interação de grupos com a temperatura (parte residual). Os parâmetros de interação de grupos foram estimados a partir de informações de entalpia de excesso e equilíbrio líquido-vapor.

Tabela 3.6 Parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC modificado por Kikic no termo combinatorial.

k	1	2	3	4	5	6
1						
1 CH ₂	0.00	-41.31	-66.14	291.60	552.13	0.70
2 C=C	68.39	0.00	885.35	777.45	624.24	7.97
3 ACH	120.09	-266.68	0.00	476.28	686.09	0.05
4 ACCH ₂	-160.46	-317.69	-295.75	0.00	120.99	655.24
5 CCN	26.98	-114.09	-222.62	109.35	0.00	n.a
6 DMF	211.83	150.25	22.93	-166.21	n.a	0.00

n.a - Parâmetros de interação de grupos não avaliados.

Os resultados de coeficiente de atividade à diluição infinita de hexano em diferentes alcanos são mostrados na **figura 2.3**. Pode ser notada uma grande melhora nas predições em relação aos modelos ASOG e UNIFAC devida unicamente à melhora do termo combinatorial.

Os parâmetros de interação de grupos passaram a ser ajustados com a temperatura através da seguinte expressão:

$$a_{kl} = a_{kl,1} + a_{kl,2}(T - T_0) + a_{kl,3} \left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right) \quad (3.25)$$

Três coeficientes são usados para descrever a dependência dos parâmetros de interação com a temperatura, isto implica em seis parâmetros de interação por par de grupos estruturais presentes na solução, contra apenas dois das versões anteriores.

Os parâmetros de interação são obtidos então da seguinte expressão:

$$\psi_{kl} = \exp\left(\frac{-a_{kl}}{T}\right) \quad (3.26)$$

A **tabela (3.7)**, mostra os parâmetros de interação de grupos utilizados para cálculo de coeficientes de atividade à diluição infinita dos sistemas estudados aqui. Estes parâmetros foram extraídos dos trabalhos de **Larsen et al. (52)** e **Schmelzer (68)**. Para sistemas de acetonitrila com hidrocarbonetos os parâmetros utilizados foram os de Larsen, para dimetilformamida utilizamos os parâmetros de Schmelzer.

Estes parâmetros foram ajustados a partir de informações de entalpia de excesso e equilíbrio líquido-vapor.

Tabela 3.7 Parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC (Larsen).

k	1	2	3	4	5
1					
1 CH ₂	0.00	76.46	62.88	559.0	355.1
	0.00	-0.1834	-0.2493	0.4537	-0.2759
	0.00	-0.3659	1.103	0.00	6.258
2 C=C	-46.45	0.00	35.07	294.4	130.7
	-0.1817	0.00	-0.08042	0.00	0.00
	-0.4888	0.00	-0.3761	0.00	0.00
3 ACH	-1.447	-0.02772	0.00	198.3	136.7
	-0.05638	-0.07129	0.00	0.9601	-0.4053
	-1.612	-0.3407	0.00	1.398	0.00
4 CH ₂ CN	21.69	-0.6453	-3.280	0.00	n.a
	-1.226	0.00	-0.5814	0.00	n.a
	0.00	0.00	-0.7119	0.00	n.a
5 DMF	-11.52	37.13	-40.75	n.a	0.00
	-1.060	0.00	0.00	n.a	0.00
	-9.00	0.00	0.00	n.a	0.00

n.a - Parâmetros de interação de grupos não avaliados.

3.5 Coeficientes de Atividade Preditos com diversas versões do UNIFAC

Predições de coeficientes de atividade à diluição infinita pelo modelo UNIFAC, para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila e dimetilformamida foram feitas com as versões descritas na seção anterior.

A **tabela A.1**, do apêndice A, contém os resultados alcançados para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila. Surpreendentemente, os resultados obtidos com a rotina do UNIFAC original foram superiores em média àqueles obtidos com as rotinas das versões de Kikic e Larsen.

O desvio médio, para estes sistemas, entre coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o UNIFAC original foi da ordem de 13%. Para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida os desvios foram de 24.41%. **A tabela A.2**, do apêndice A, compara os resultados dos modelos de contribuição de grupos para os sistemas de dimetilformamida com hidrocarbonetos. Estes resultados foram comparados aos obtidos com as versões mais modernas do UNIFAC.

Os desvios podem ser atribuídos a um inadequado termo combinatorial e falta de ajuste dos parâmetros de interação de grupos com a temperatura, como também a origem dos parâmetros de interação de grupos, ser de dados de equilíbrio líquido-vapor em toda a faixa de concentração e não apenas nos extremos de diluição infinita (γ^∞).

As **figuras 3.3 e 3.4**, mostram gráficos de coeficientes de atividade à diluição infinita de diversos pontos experimentais contra predições obtidas com o modelo UNIFAC original. Aproximadamente 148 pontos experimentais de gamas infinitos para sistemas de acetonitrila com hidrocarbonetos foram tomados para comparação com as predições feitas com os modelo de contribuição de grupos estudados. Para os sistemas envolvendo dimetilformamida este número cresce para 248 pontos experimentais testados em diferentes temperaturas.

A habilidade preditiva da versão do UNIFAC com modificações no termo combinatorial, como proposto por Kikic, foi testada para os sistemas anteriores e os resultados apresentados no apêndice A. Foram observados desvios de 21.22% para sistema de hidrocarbonetos com acetonitrila. Estes resultados são bastante inferiores aos obtidos com a versão original. Tal fato, em princípio, não deveria ocorrer uma vez que esta nova versão foi melhorada no termo combinatorial, como pode ser notado da **figura 2.3**. Além disto, os parâmetros de interação de grupos foram estimados com base em dados de coeficientes de atividade à diluição infinita, objetivando melhorar estas predições. Uma possível explicação para estes grandes desvios observados, pode estar em erros cometidos na determinação dos parâmetros de interação de grupos ou na independência destes com a temperatura.

Resultados igualmente insatisfatórios, são observados para sistemas de dimetilformamida com hidrocarbonetos. Os

resultados obtidos são mostrados na tabela A.2. A atribuição a tais erros são as mesmas apontadas anteriormente para sistemas de acetonitrila. **Nas figuras 3.5 e 3.6**, são mostrados gráficos de coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais contra valores preditos com esta versão do modelo UNIFAC.

Os resultados das predições de propriedades termodinâmicas obtidos com o modelo UNIFAC, mostraram a necessidade de ajustes dos parâmetros de interação de grupos com a temperatura. A versão de **Larsen et al. (52)**, pretende suprir esta deficiência. Os resultados obtidos com esta versão estão resumidos nas tabelas A.1 e A.2, do apêndice A, para sistemas de acetonitrila e dimetilformamida respectivamente em hidrocarbonetos. O desvio médio para sistemas de hidrocarbonetos com dimetilformamida foi de 23.88%. Este resultado também causa bastante surpresa, uma vez que para estes mesmos sistemas o modelo ASOG foi bastante superior apresentando um desvio médio de 17.50%. A versão de Larsen do modelo UNIFAC é superior ao modelo ASOG em vários aspectos: melhor construção do termo combinatorial, dependência dos parâmetros de interação de grupos com a temperatura, termo residual baseado no modelo UNIQUAC que é superior ao modelo de Wilson, no qual o ASOG está baseado. Portanto a causa desta incoerência nos resultados, possivelmente encontra-se nos parâmetros de interação do modelo, para estes sistemas.

Para sistemas de acetonitrila com hidrocarbonetos, como era esperado os resultados obtidos com a versão de Larsen foi superior aos do modelo ASOG. Entretanto, estes resultados foram piores que os obtidos com o UNIFAC original, o que compromete ainda os parâmetros de interação de grupos avaliados.

As **figuras 3.7 e 3.8**, mostram gráficos de coeficientes de atividades experimentais e preditos com o UNIFAC de Larsen.

Pode-se notar que para sistemas de hidrocarbonetos com dimetilformamida ocorre sub predição acentuada dos coeficientes de atividade em relação aos dados experimentais, enquanto que para sistemas envolvendo acetonitrila os valores são mais concordantes, talvez em função de um melhor ajuste de parâmetros de interação de grupos que os do dimetilformamida.

Outros fatores que podem ainda ter contribuído para os desvios observados foram: ausência de grupos cíclicos pré-definidos, insatisfatórias predições para primeiros membros de uma série homóloga e para moléculas contendo grupos funcionais em posições secundárias e terciárias. Deve-se notar que todos estes problemas são comuns ao ASOG, exceto ausência de grupos cíclicos pré-definidos.

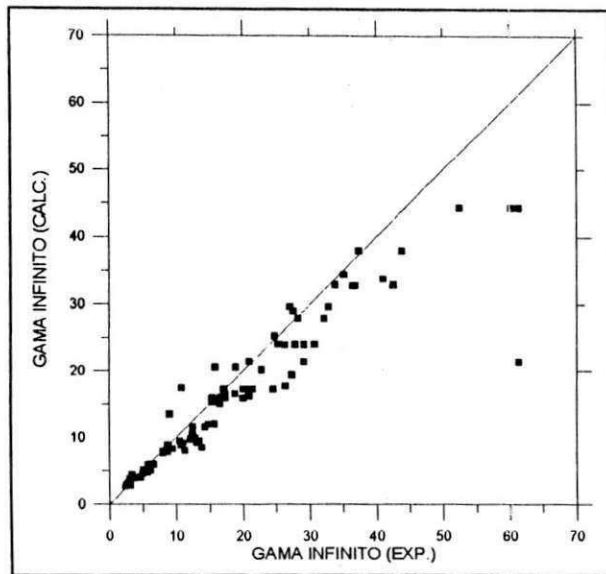


Figura 3.3 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo UNIFAC original para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila.

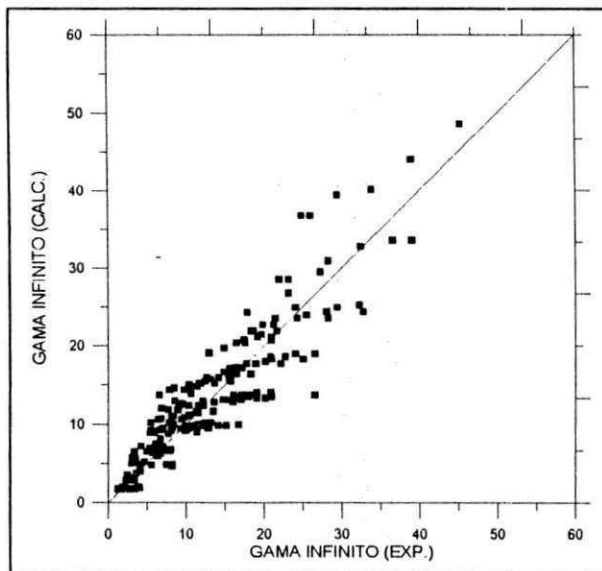


Figura 3.4 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo UNIFAC original para sistemas

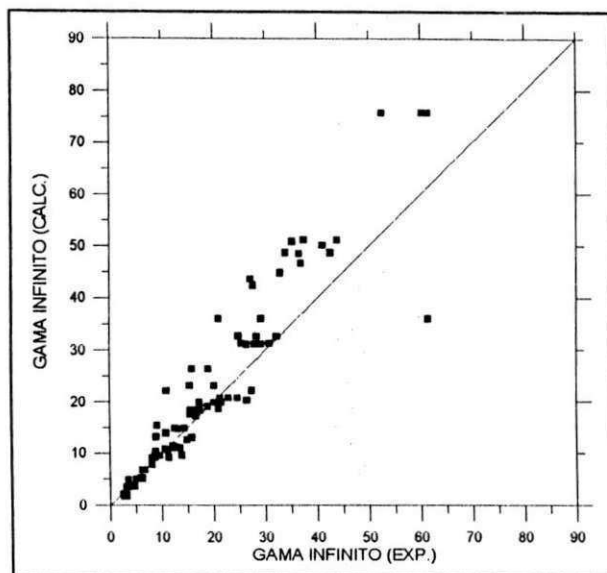


Figura 3.5 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo UNIFAC (Kikic) para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila.

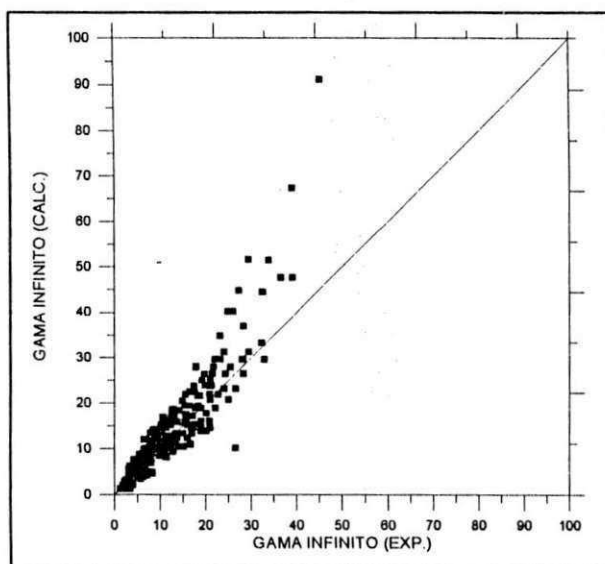


Figura 3.6 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo UNIFAC (Kikic) para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida.

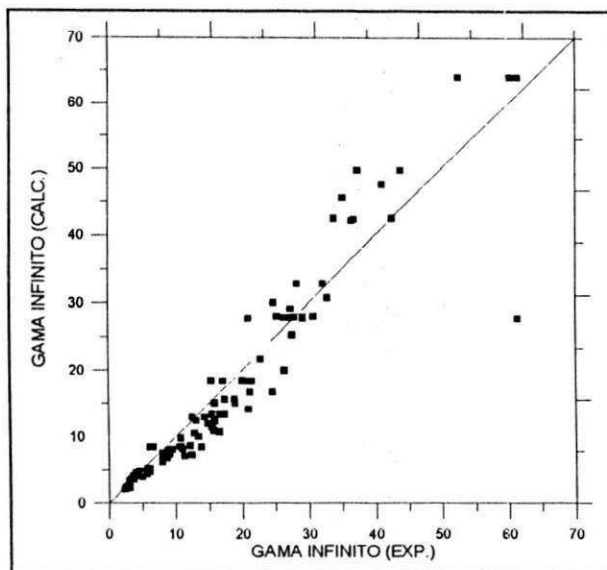


Figura 3.7 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo UNIFAC (Larsen) para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila.

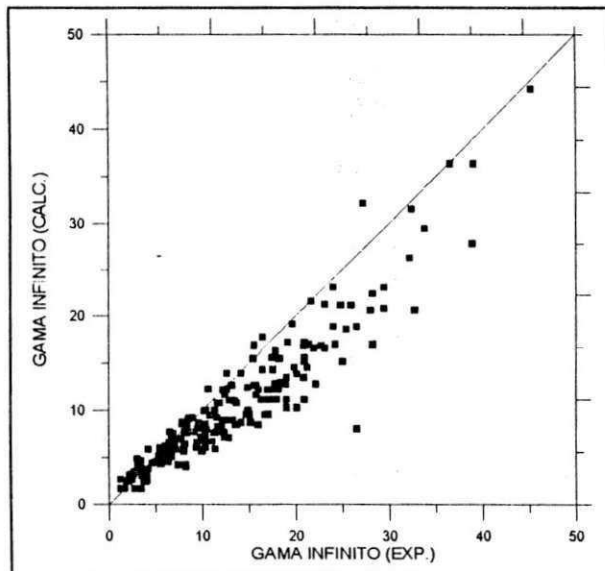


Figura 3.8 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo UNIFAC (Larsen) para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida.

4. Correlação e Predição de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita Pelo Modelo MOSCED (Modified Separation of Density Cohesive Energy)

4.1 Introdução

Existem diversas técnicas experimentais utilizadas com sucesso para o cálculo de coeficientes de atividades à diluição infinita (gamas infinitos). No entanto estas técnicas estão limitadas a algumas características dos componentes da mistura, como por exemplo; o método cromatográfico é essencialmente restrito a solventes que possuem volatilidade maior que a do soluto. Enquanto a técnica da ebuliometria trabalha melhor com sistemas relativamente ideais de volatilidade aproximadamente igual. Vê-se portanto, que muitos sistemas de interesse químico industrial não poderão contar com nenhuma destas técnicas para a obtenção dos parâmetros utilizados no cálculo de gamas infinitos. Assim, alguns modelos que possam prever gamas infinitos de maneira simples e exata poderá ser de grande utilidade.

Diferentes modelos preditivos tem sido desenvolvido e utilizados para correlacionar coeficientes de atividades à diluição infinita (69,8,70,14,6). Alguns destes modelos, tais como a teoria da solução regular de Hildebrand (4) e Scatchard (5), produz resultados bastante exatos para sistemas de componentes apolares. Enquanto outros de mais generalizadas e menos restritivas equações, tais como UNIFAC (8), ASOG (7) e MOSCED (14), exibem variado sucesso em suas aplicações para diferentes classes de misturas binárias. O modelo que é de particular interesse neste capítulo é o MOSCED. Examinaremos sua habilidade preditiva para o cálculo de coeficientes de atividade à diluição infinita de sistemas envolvendo dimetilformamida (DMF) e acetonitrila com hidrocarbonetos.

4.2 O MODELO MOSCED

O desenvolvimento conceitual do modelo MOSCED teve como ponto de partida o sucesso alcançado com a teoria da solução regular de Scatchard e Hildebrand (4,5), na predição de coeficientes de atividades para moléculas não polares.

A teoria da solução regular afirma que quando o excesso de entropia e o excesso do volume de mistura são desprezíveis, o excesso da energia livre de mistura, G^E , é simplesmente o produto da diferença entre a densidade da energia coesiva da mistura dos componentes puros, e suas frações volumétricas. A equação para G^E fica então dada por:

$$G^E = (C_{11} + C_{22} - 2C_{12})\Phi_1\Phi_2(x_1V_1 + x_2V_2) \quad (4.1)$$

onde:

C_{ij} = Densidade da energia coesiva

x_i = Fração molar

v_i = Volume molar a 20 °C

$$\phi_i = \text{Fração volumétrica} = \frac{x_iV_i}{x_iV_i + x_jV_j} \quad (4.2)$$

Assumindo então, que as forças primárias de misturas não polares são forças de dispersão, e, seguindo a formulação de London's, conclui-se que C_{12} pode ser tomado como a média geométrica de C_{11} e C_{22} . A equação (4.1) fica então:

$$G^E = \Phi_1\Phi_2(x_1V_1 + x_2V_2)(C_{11} + C_{22} - 2[C_{11}C_{22}]^{1/2}) \quad (4.3)$$

Esta equação produz o coeficiente de atividade à diluição infinita do componente 2 em uma mistura binária.

$$\gamma_2^\infty = \exp\left[\frac{v_2}{RT}(C_{11} + C_{22} - 2[C_{11}C_{22}]^{1/2})\right] \quad (4.4)$$

Uma simplificação adicional é feita definindo-se o parâmetro de solubilidade, δ , como sendo a raiz quadrada da densidade da energia coesiva, dando.

$$\gamma_2^\infty = \exp\left[\frac{v_2}{RT}\delta^2\right] \quad (4.5)$$

Esta equação trabalha bem com sistemas apolares ou moderadamente polares, porém falha quando aplicada a sistemas fortemente polares ou próticos.

Uma grande vantagem desta equação é a necessidade apenas de parâmetros dos componentes puros para sua aplicação. Para aumentar a utilidade desta equação, muitos pesquisadores (24,71,72,73), assumiram que as forças contribuintes para o cálculo de C agem independentemente e são aditivas. As forças consideradas aqui são quase sempre de dispersão, indução, orientação e hidrogênio vinculado.

Muitas destas considerações produziram formas para a densidade de energia coesiva similares a,

$$C_{11} = \lambda_1^2 + \tau_1^2 + \sigma_1\tau_1 + \alpha_1\beta_1 \quad (4.6)$$

$$C_{22} = \lambda_2^2 + \tau_2^2 + \sigma_2\tau_2 + \alpha_2\beta_2 \quad (4.7)$$

$$C_{12} = \lambda_1\lambda_2 + \tau_1\tau_2 + 1/2(\sigma_1\tau_2 + \sigma_2\tau_1 + \alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1) \quad (4.8)$$

Onde os termos $\lambda_i\lambda_j$, $\tau_i\tau_j$, $\sigma_i\tau_j$ e $\alpha_i\beta_j$ representam a dispersão, indução e forças de hidrogênio vinculados respectivamente. O parâmetro, λ reflete o grau de polaridade da molécula, τ representa esta polaridade, σ é a indução ou a habilidade da parte não polar da molécula interagir com um dipolo permanente, α representa a acidez da molécula enquanto β , a sua basicidade. O produto $\alpha\beta$ nas equações anteriores representam a medida da probabilidade de uma molécula auto associar-se ou soltar-se em uma solução.

Usando as expressões acima na equação (4.4), obtemos para o cálculo do coeficiente de atividade à diluição infinita do

componente 2 (soluto), no componente 1 (solvente), a seguinte expressão.

$$\ln \gamma_2^\infty = (v_2/RT)[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_2)(\tau_1 - \tau_2) + (\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2)] \quad (4.9)$$

Para levar em consideração as diferenças nos tamanhos das moléculas da mistura um termo combinatorial é adicionado para melhor representar o comportamento do sistema. A formulação para o termo combinatorial mais utilizada é a equação de **Flory-Huggins** (34,35,36) dada por.

$$d_{12} = \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) + 1 - \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \quad (4.10)$$

A expressão final para o cálculo do coeficiente de atividade à diluição infinita do soluto torna-se então:

$$\ln \gamma_2^\infty = \left(\frac{v_2}{RT} \right) [(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_2)(\tau_1 - \tau_2) + (\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2)] + d_{12} \quad (4.11)$$

Muitas equações foram propostas anteriormente para o cálculo de gamas infinitos com a separação da densidade de energia coesiva. Algumas delas são mostradas na **tabela (4.1)**. Uma grande vantagem na utilização destes modelos é considerar que as forças atuantes sobre o sistema são aditivas, o que permite acréscimo ou eliminação de alguns tipos de forças para

melhor representar o verdadeiro comportamento de diferentes tipos de sistemas.

Tabela (4.1) Formulações anteriores de equações de parâmetros de solubilidade multicomponentes

$\ln \gamma_1^\infty = \frac{v_2}{RT} \left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 - C(\tau_1 - \tau_2)^2 \right]$
$\ln \gamma_2^\infty = \frac{v_2}{RT} \left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_2)(\tau_1 - \tau_2) \right]$
$\ln \gamma_2^\infty = \frac{v_2}{RT} \left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 + 2(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) \right]$
$\ln \gamma_2^\infty = \frac{v_2}{RT} \left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 + 2(\sigma_1 - \sigma_2)(\tau_1 - \tau_2) + 2(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) \right]$
$\ln \gamma_2^\infty = \frac{v_2}{RT} \left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + q^2(\tau_1 - \tau_2)^2 + (\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) \right]$

Diversas técnicas foram utilizadas para estimar os parâmetros da equação (4.11). Para estimar o grau de polaridade de uma molécula polar, λ , foi utilizada a técnica homomórfica de Bondi e Simkim (74). Esta técnica trata o termo de dispersão como sendo igual àquele do hidrocarboneto estrutural de mesmo volume e temperatura reduzidos.

$$C = \frac{\Delta H^V - RT}{v} \quad (4.12)$$

Anderson (75), adicionou uma preocupação a mais ao considerar os hidrocarbonetos com a mesma forma e volume molar. Esta aproximação foi utilizada posteriormente por Weimer e Prausnitz (72) e Helpinstill e Van Winkle (71), para

correlacionar γ° 's para hidrocarbonetos em solventes polares, uma forma levemente diferente do modelo.

A contribuição polar é obtida subtraindo-se a contribuição da dispersão da densidade de energia coesiva total. Muitos esquemas de correlações relacionam algumas propriedades físicas dos componentes puros tais como potencial de ionização, índice de refração e constante dielétrica. Usa-se também análise de regressão pura de dados experimentais para determinar dois parâmetros de cada componente. Por simplicidade a **equação (4.11)**, foi reescrita de forma análoga à de **Weimer e Prausnitz (72)**.

$$\ln \gamma_2^{\circ} = \left(\frac{v_2}{RT} \right) \left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + q_2^2 (\tau_1 - \tau_2)^2 + (\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) \right] + d_{12} \quad (4.13)$$

Weimer assumiu que q é apenas uma função da classe de composto a qual o soluto pertence, isto é, aromáticos, parafinas ou olefinas. Com o aumento do número de dados experimentais de coeficientes de atividade à diluição infinita, **Thomas (14)** usou dados básicos mais exatos para correlacionar os parâmetro da **equação (4.13)** e observou que devido aos problemas causados com a suposição da simetria das frações volumétricas, que é inerente à teoria da solução regular, deveriam ser introduzidos parâmetros de correção de assimetria ξ_1 e Ψ_1 , dependentes exclusivamente do solvente.

Estes parâmetros de assimetria aumentam com o aumento da polaridade e grau de associação do solvente. A introdução dos parâmetros de correção de assimetria, foi o maior progresso na

habilidade preditiva do modelo comparado com outros modelos desenvolvidos relativos a parâmetros de solubilidade.

Para diminuir a subpredição do termo combinatorial de Flory-Huggins, foi introduzido um expoente aa , em v_2/v_1 no cálculo de d_{12} , assim,

$$d_{12} = \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{aa} + 1 - \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{aa}, \quad 0 \leq aa \leq 1 \quad (4.14)$$

Com,

$$aa = 0.953 - 0.00968(\tau_2^2 + \alpha_2 \beta_2)_T \quad (4.15)$$

Onde o índice **T** indica dependência da temperatura.

A equação (4.13) toma então a seguinte forma:

$$\ln \gamma_2^\infty = \left(\frac{v_2}{RT} \right) \left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + \frac{q_1^2 q_2^2 (\tau_1 - \tau_2)^2}{\psi_1} + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2)}{\xi_1} \right] + d_{12} \quad (4.16)$$

Nesta equação, os parâmetros λ_i , τ_i , α_i e β_i são como definidos anteriormente. O parâmetro q_i similar a σ_i é uma função apenas do grau de saturação dos componentes.

Um resumo das equações usadas por **Thomas (31)** para estimar estes parâmetros está reproduzido na **tabela (4.2)**. Uma tabela contendo parâmetros dos componentes puros, a 20° centígrados, calculados com estas equações para 145 compostos, está mostrada em **Thomas (31)**. Os parâmetros v , λ e q , são tratados como constantes para cada componente, enquanto que τ , α , β , ψ , ξ e aa , tem diferentes dependências da temperatura como mostrado

nas **tabelas 4.2**, que mostram uma versão atualizada das equações que correlacionam os parâmetros do modelo.

Thomas, utilizou o modelo MOSCED para correlacionar cerca de 3300 γ^{∞} 's com um erro médio de 9.1%. Este desvio é bastante razoável uma vez que alguns autores (**11,76**), mostraram que o ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor através de coeficientes de atividade à diluição infinita é insensível à perturbação destes coeficientes, até 10%. Muito poucas predições foram feitas com desvios maiores que 30%. Os sistemas analisados incluíam dados de coeficientes de atividade à diluição infinita de componentes próticos e apróticos, mas apenas para sistemas não aquosos e não iônicos, em uma grande faixa de temperatura. Um resumo dos resultados é mostrado na **tabela 4.3** onde é feito um estudo comparativo entre o MOSCED e o modelo de contribuição de grupos UNIFAC para diversos tipos de sistemas de interesse industrial.

Tabela (4.2) Resumo das equações para cálculo dos parâmetros MOSCED.

$$\lambda \text{ não-aromáticos} = 20.3 \left[\frac{(n_D^2 - 1)}{(n_D^2 + 1)} \right] + 3.02$$

$$\text{aromáticos} = 19.5 \left[\frac{(n_D^2 - 1)}{(n_D^2 + 1)} \right] + 2.79$$

onde, n_D = Índice de refração da molécula.

*exceto aminas terciárias, nitrilas e CS_2

$q=1.0$ compostos saturados

$q=0.9$ aromáticos

$$= 1.0 - 0.5 \left[\frac{(*C = C_{\text{bonds}})}{*C_{\text{átomos}}} \right]$$

onde, $*C=C_{\text{bonds}}$ representa o número de duplas ligações e,

$*C_{\text{átomos}}$ representa o número de átomos de carbono

$$\tau, \alpha, \beta = C_{(\tau, \alpha, \beta)} \left[\frac{4.5}{(3.5 + *C)} \right] \left[1 + \frac{(*C - 1)}{100} \right]^{**}$$

ajustáveis ou aproximação de grupos (monofuncional, posição primária)

	C_τ	C_α	C_β
cloretos	2.69	0.42	0.25
brometos	2.47	0.39	0.38
iodetos	2.02	0.37	0.30
nitrilas	5.84	0.33	4.00

nitroalcanos	5.87	0.35	2.66
alcoois	1.65	7.49	7.49
esteres	4.03	0.00	4.64 ^a
cetonas	3.93	0.00	4.87 ^b

* exceto primeiro membro de uma série homóloga e etano
+C é o número de átomos de carbono esquelético da molécula
*C = 1 para metil formate
*C = 1 para acetona

Dependência da temperatura

$$t = \frac{293}{T}$$

$$\tau_T = \tau_{293} t^{0.4}$$

$$\alpha_T = \alpha_{293} t^{0.8}$$

$$\beta_T = \beta_{293} t^{0.8}$$

$$\psi = 1 + q^4 (1.15 - 1.15 \exp(-0.02 \tau_T^3)) + 0.011 \alpha_T \beta_T$$

$$\xi = 0.68 q^4 (1.15 - 1.15 \exp(-0.02 \tau_T^3)) + (3.4 - 2.4 \exp((\alpha_o \beta_o)^{1.5} (-0.023)))^2$$

$$aa = 0.953 - 0.00968 (\tau_2^2 + \alpha_2 \beta_2)_T$$

onde α_2 e β_2 são valores estimados para o solvente à temperatura T.

Tabela (4.3) Comparação entre MOSCED e UNIFAC¹

	MOSCED	UNIFAC
Erro médio (3357)	9.1 %	20.5%
Fração de dados com erro > 30 %	2.0 %	23.0%
Dependência da temperatura	muito bom	falho
Moléculas de tamanhos diferentes	muito bom	falho
Não polar - não polar	excelente	excelente
Polar - aromáticos	bom	ruim
Associados-associados	bom	bom
Associados-solvatados	bom	bom
Polar - não polar	muito bom	falho
Polar - polar	muito bom	muito bom
Sistemas aquosos	ruim	Falho

¹ Thomas (31)

4.3 Refinamento do Modelo MOSCED

Apesar do modelo MOSCED apresentar bastante sucesso na correlação de muitos coeficientes de atividade de sistemas binários, alguns progressos poderiam ainda ser tentados com o objetivo de melhorar as predições e simplificar o trabalho computacional do modelo. **Chen (32)**, estudou áreas de potenciais modificações, levando em consideração o comportamento de soluções associadas, melhor dependência da temperatura e ajuste dos parâmetros para melhorar a exatidão das predições do modelo MOSCED.

As equações do modelo MOSCED, podem ser escritas como a soma de duas contribuições; uma parte essencialmente entálpica e outra essencialmente entrópica. Assim:

$$\ln \gamma_2^\infty = \ln \gamma_{2,entálpico} + \ln \gamma_{2,combinatorial} \quad (4.17)$$

onde:

$$\ln \gamma_{2,E}^{\infty} = \left(\frac{v_2}{RT} \right) \left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + \frac{q_1^2 q_2^2 (\tau_1 - \tau_2)^2}{\psi_1} + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2)}{\xi_1} \right] \quad (4.18)$$

e,

$$d_{12} = \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{aa} + I - \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{aa} \quad (4.19)$$

Chen, propôs modificações envolvendo a adição de constantes de equilíbrio no termo combinatorial para caracterizar a alta associação molecular e um refinamento no termo entálpico para remover a dependência dos parâmetros do MOSCED com a temperatura. A dependência dos parâmetros com a temperatura foi eliminada e introduzidos coeficientes de temperatura na **equação (4.18)**. Este procedimento objetiva transformar cada termo em um produto de duas partes. A primeira poderia ser uma dependência universal da temperatura, ou seja, a dependência funcional de todos os parâmetros do modelo com a temperatura estaria contida em coeficientes de temperatura pré determinados. A segunda parte deveria consistir de parâmetros previamente definidos em uma temperatura de referência. A **equação (4.18)**, com τ , α , β , ψ e ξ dependentes da temperatura, foi substituída por:

$$\ln \gamma_{2,E}^{\infty} = (v_2/RT) [f_1(T)(\lambda_1^{\circ} - \lambda_2^{\circ})^2 + f_2(T)q_1^2 q_2^2 (\tau_1^{\circ} - \tau_2^{\circ})^2 / \psi_1^{\circ} + f_3(T)(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) / \xi_1] \quad (4.20)$$

Os parâmetros aa foram ajustados de maneira similar ao modelo original. Os f(T)'s são coeficientes de temperatura em uma

forma indeterminada. Apenas os fatores de assimetria permaneceram dependentes da temperatura.

A dependência dos parâmetros de interação do modelo MOSCED com a temperatura é bastante adequada, para muitas classes de moléculas, conforme pode ser notado através dos resultados obtidos por **Thomas (14)** e **Chen (32)**. Entretanto, as equações utilizadas são bastante complicadas, especialmente para os parâmetros de assimetria. O desmembramento da dependência dos parâmetros de interação do modelo MOSCED com a temperatura simplifica consideravelmente o cálculo dos coeficientes de atividade à diluição infinita.

Substituindo-se a dependência da temperatura dos parâmetros de interação τ , α e β na contribuição entálpica, o MOSCED original foi reescrito como:

$$\ln \gamma_{2,E}^{\infty} = (v_2/RT)[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (293/T)^{0.8} q_1^2 q_2^2 (\tau_1 - \tau_2)^2 / \psi_1 + (293/T)^{1.6} (\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) / \xi_1]$$

Nesta equação apenas os fatores de assimetria permanecem dependentes da temperatura.

Chen, observou que os fatores de assimetria, exceto para anilina, DMF, acetona e álcoois os quais exibem uma forte dependência da temperatura, diminuem moderadamente com o aumento da temperatura. Por esta razão, algumas compensações são necessárias para anular o efeito da temperatura nos parâmetros de assimetria ψ e ξ . Uma alternativa é fazer o volume dependente da temperatura, pois, contrariamente aos

parâmetros de assimetria o volume aumenta com o aumento da temperatura.

Uma outra aproximação foi agrupar os efeitos da temperatura em coeficientes. Considerando estas modificações, uma aproximação razoável para o termo entálpico é:

$$\ln \gamma_{2,E}^{\infty} = (v_2(T)/RT)[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + f_1(T)q_1^2 q_2^2 (\tau_1 - \tau_2)^2 / \psi_1 + f_2(T)(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) / \xi_1] \quad (4.21)$$

onde :

$$f_1(T) = (T^*/T)^n$$

T^* = Temperatura de referência = 20° C

O coeficiente de temperatura do termo não polar, $(\lambda_1 - \lambda_2)$, foi assumido como sendo igual à unidade. Isto é consistente, como pode ser notado da teoria da solução regular para componentes apolares, onde os coeficientes de atividade à diluição infinita dos componentes destes sistemas variam inversamente com a temperatura. Ainda que λ_1 's individuais sejam dependentes da temperatura, a dependência da diferença dos parâmetros não é significativa.

Chen, redefiniu o termo combinatorial do MOSCED, introduzindo uma dependência adicional da temperatura ao parâmetro de superfície aa . A forma do termo combinatorial foi mantida, já que este parâmetro possui uma forte dependência funcional de α e β .

$$aa = 0.953 - 0.00968 f_3(T)(\tau_2^2 - \alpha_2^2 \beta_2^2) \quad (4.22)$$

A equação final para a nova versão do modelo MOSCED com as modificações de Chen fica então muito mais simples de trabalhar que as equações do MOSCED original. O coeficiente de atividade à diluição infinita do componente 2 (soluto), fica então dada pelas seguintes equações:

$$\ln \gamma_2^\infty = (v_2/TR)[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + f_1(T)q_1^2q_2^2(\tau_1 - \tau_2)^2 / \psi_1 + f_2(T)(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) / \xi_1] + d_{12} \quad (4.23)$$

com,

$$d_{12} = \ln(v_2/v_1)^{aa} + 1 - (v_2/v_1)^{aa} \quad (4.24)$$

Os coeficientes de temperatura, $f_i(T)$, foram ajustados com base em 2535 coeficientes de atividade à diluição infinita numa faixa de temperatura de 304 a 475 K. Muitas modificações foram tentadas para incluir o volume como sendo dependente da temperatura e diferentes expressões analíticas foram tentadas para as funções da temperatura, $f_i(T)$. As melhores equações e suas constantes foram as seguintes:

$$f_1 = (293/T)^{0.745} \quad (4.25)$$

$$f_2 = (293/T)^{1.628} \quad (4.26)$$

$$f_3 = (293/T)^{2.0} \quad (4.27)$$

Chen, observou que para muitos sistemas binários, onde álcoois não estejam presentes, as predições feitas com ambas as equações são equivalentes, entretanto para sistemas alcoólicos as equações modificadas apresentam resultados bem inferiores.

Para compensar as deficiências dos coeficientes universais da temperatura na representação de γ° 's em sistemas alcoólicos, um parâmetro de energia de grupos foi adicionado ao modelo MOSCED. O fator de assimetria foi substituído por:

$$\xi_r = \xi_1 \exp(E_1(1/T - 1/293)/R) \quad (4.28)$$

onde, E_1 é um parâmetro de energia de grupo e R é a constante universal dos gases.

Esta modificação é baseada nas forças de interações químicas, que é a causa principal do desvio da idealidade em soluções alcoólicas. A **tabela (4.4)**, resume as equações do modelo MOSCED modificado e seus parâmetros de interação.

Estas equações foram testadas no trabalho de Chen, e os resultados comparados com as equações do modelo original. Os desvios observados, para diferentes tipos de sistemas foram aproximadamente iguais.

Neste estudo utilizamos, para a predição γ° 's, os parâmetros do MOSCED dados em **Thomas (31)**. Entretanto, para alguns hidrocarbonetos não dispomos de parâmetros de interação avaliados. Nestes casos, obtivemos estes parâmetros através de ajuste dos dados experimentais com as predições do modelo MOSCED. Apenas os parâmetros τ e β foram ajustados. O parâmetro v , foi obtido diretamente da literatura. Os parâmetros λ e q foram estimados com as equação da **tabela 4.2** e o parâmetro α é sempre zero para hidrocarbonetos.

A **tabela 4.7**, mostra alguns parâmetros que foram utilizados neste estudo. Os componentes marcados com um asterisco tiveram seus parâmetros determinados pela minimização da função objetivo dada na **equação (4.29)**.

Tabela 4.4. Equações do MOSCED modificado por Chen e seus parâmetros

$$\ln \gamma_i^\infty = (V_2/RT)[(\lambda_1 \lambda_2)^2 + q_1^2 q_2^2 t^{0.745} (\tau_1 \tau_2)^2 / \psi_1 + t^{1.628} f_1(T)(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) / \xi_1] + d_{12}$$

$$d_{12} = \ln(V_2/V_1)^{aa} + 1 - (V_2/V_1)^{aa}$$

$$t = (293/T) \quad T, K$$

$$f_1(T) = \exp(-E_1(1/T - 1/293.15)/R)$$

$$E_1 = 1256.0 \quad \text{Para álcool solvente}$$

$$E_1 = 0 \quad \text{Todos os outros}$$

$$R = 1.987 \text{ cal/mol.K}$$

$$\lambda_1, \tau_1, \alpha_1, \beta_1 \quad \text{Igual ao MOSCED original.}$$

$$\psi_1 = q_1^4 (1.15 - 1.15 \exp(-0.02 \tau_1^3)) + 1 + 0.011 \alpha_1 \beta_1$$

$$\xi_1 = 0.68 [q_1^4 (1.15 - 1.15 \exp(-0.02 \tau_1^3))] + (3.4 - 2.4 \exp[(\alpha_1 \beta_1)^{1.5} (-0.023)])^{1.2}$$

$$aa = 0.953 - 0.00968 f_3(T)(\tau_2^2 + \alpha_2 \beta_2)$$

4.4 Predições de Coeficientes de Atividade à Diluição

Infinita por MOSCED.

As versões original (31) e de Chen (32), foram utilizadas para as predições de γ^{∞} 's de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida e em acetonitrila. Os sistemas binários estudados estão mostrados no apêndice B. Na **tabela B.1**, estão mostrados os resultados das predições feitas para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila. Os desvios observados para estes foram da ordem de 15.30% e 15.77% para as duas versões respectivamente. Acreditamos que estes desvios são, principalmente, devidos à grande maioria dos dados experimentais utilizados para comparação estarem em temperaturas inferiores a 300 K. Onde reconhecidamente, como pode ser notado dos trabalhos de Chen(32) e Thomas (14), os ajustes dos parâmetros do modelo com a temperatura não são satisfatórios. Em temperaturas abaixo de 300 K, os coeficientes de atividade à diluição infinita preditos com o modelo MOSCED são em geral maiores que os resultados experimentais, portanto os desvios para os sistemas de hidrocarbonetos com acetonitrila já eram esperados, em função da grande maioria dos dados experimentais tomados para comparação estarem na temperatura de 298 K. Estes desvios apesar de serem razoáveis, são maiores que os obtidos com o modelo UNIFAC original, 13.69%, que não é específico para cálculo de γ^{∞} 's.

A **tabela B.2**, mostra os resultados das predições feitas com o modelo MOSCED, original e de Chen (31), para os sistemas

de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida. Os desvios, com a versão original, foram de 18.11%, ao passo que, com as modificações de Chen, o desvio médio atingido foi de 19.89%. Estes desvios são maiores que os obtidos com o modelo ASOG, que é da ordem de 17.50%. Como este modelo não é específico para cálculo de γ^{∞} 's, esperávamos obter predições bem mais satisfatórias com o MOSCED, que teve o seu desenvolvimento exclusivamente voltado para cálculo destas propriedades.

Estes resultados podem estar indicando que o ajuste dos parâmetros do modelo MOSCED com a temperatura não é o ideal para sistemas de hidrocarbonetos com dimetilformamida.

As **figuras 4.1 e 4.2**, mostram gráficos de coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo MOSCED original, para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila e dimetilformamida respectivamente. Pode ser observada uma acentuada sub-predição dos coeficientes de atividade para sistemas com dimetilformamida, **figura 4.2**. Isto ocorre não apenas com sistemas de dimetilformamida, como também para a grande maioria das predições feitas com o modelo MOSCED para sistemas que estejam em temperaturas superiores a 300 K.

Para os sistemas com acetonitrila as subpredições foram menores. Estes resultados eram esperados em função da grande maioria dos dados experimentais usados para comparação com as predições com acetonitrila estarem em temperaturas menores que 300 K, onde geralmente ocorrem sobrepredições de coeficientes de atividade com o modelo.

Nas **figuras 4.3 e 4.4**, são mostrados gráficos coeficientes de atividade experimentais e preditos com as equações modificadas por Chen. Na **figura 4.3**, estes gráficos foram feitos para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila. Os desvios são semelhantes aos encontrados com as equações originais. Igual comportamento é observado para os sistemas com dimetilformamida, onde os coeficientes de atividade foram consideravelmente sub-preditos.

Estes resultados mostram que, substancialmente, os parâmetros do MOSCED podem ser melhor ajustados com a temperatura, objetivando diminuir os erros cometidos com as versões anteriores.

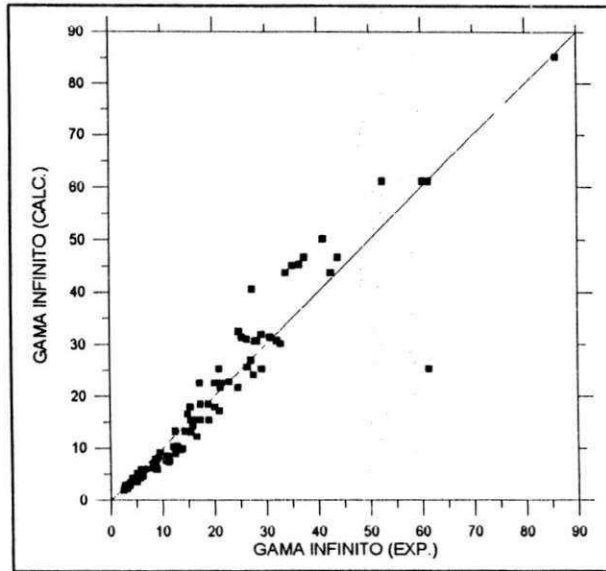


Figura 4.1 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo MOSCED para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila.

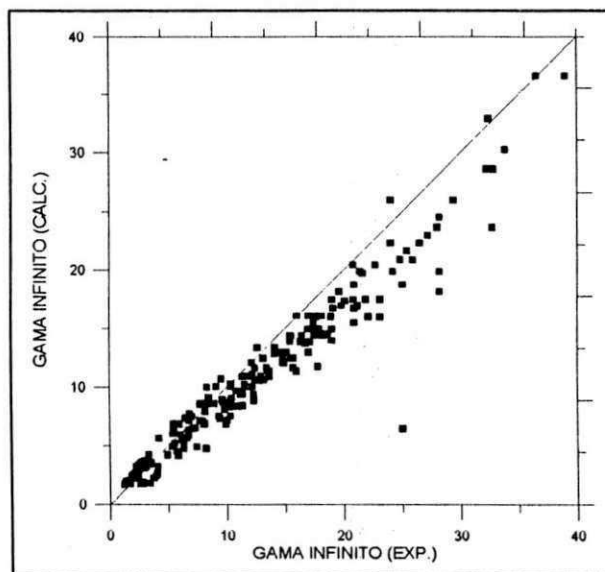


Figura 4.2 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo MOSCED para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida.

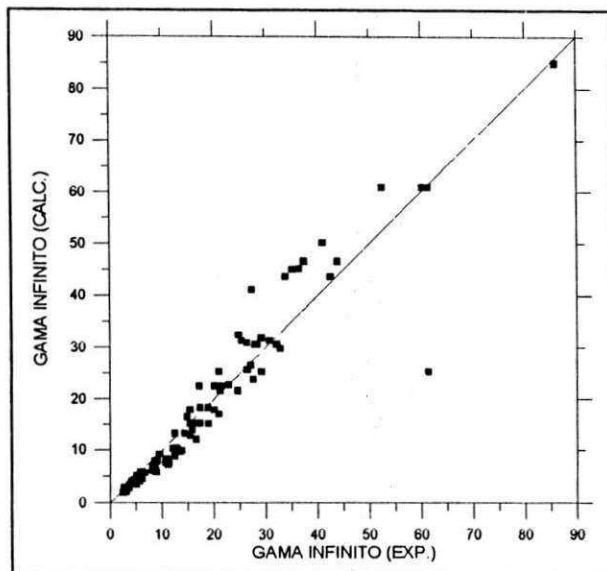


Figura 4.3 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo MOSCED (Chen), para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila.

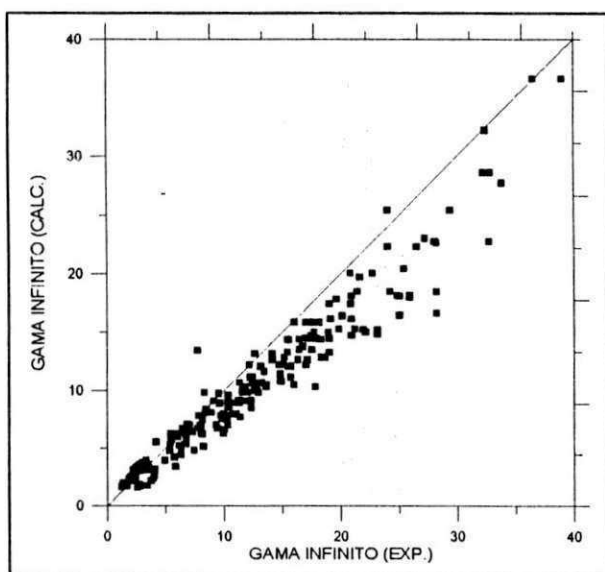


Figura 4.4 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo MOSCED (Chen), para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida.

4.5 Novo Ajuste dos Parâmetros de Estimação do MOSCED com a Temperatura

Os resultados nas predições feitas com o modelo MOSCED, dados por Thomas (14) e Chen (32), mostram que em geral os coeficientes de atividade são sobrepreditos em temperaturas menores que 298 K, ao passo que numa faixa de temperatura de 300-373 K, ocorre sub-predição para toda classe de famílias químicas. Sendo esta uma faixa de temperatura onde ocorrem a maioria dos processos químicos e petroquímicos, qualquer melhora nas estimativas de propriedades termodinâmicas feitas nesta faixa será de grande utilidade.

Um novo ajuste dos parâmetros do modelo MOSCED com a temperatura, foi tentado para aplicação direta em sistemas de dimetilformamida e acetonitrila com hidrocarbonetos.

Os ajustes dos parâmetros nas versões original (14) e de Chen (32) foram feitos para minimizar os desvios nos coeficientes de atividade à diluição infinita de diferentes famílias de compostos de interesse industrial. Nosso objetivo foi o de diminuir a sub-predição observada, para sistemas de hidrocarbonetos com dimetilformamida ou acetonitrila, quando coeficientes de atividade à diluição infinita são preditos com o modelo MOSCED. Para tanto, utilizamos para correlacionar os parâmetros do modelo, informações experimentais de coeficientes de atividade à diluição infinita de diversos sistemas binários destes compostos.

Os valores experimentais foram obtidos de diversos pesquisadores (14,32,77,78,79). Estes dados foram utilizados para minimizar a função objetivo,

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n (\ln \gamma_{i,exp}^{\infty} - \ln \gamma_{i,calc}^{\infty}) \quad (4.29)$$

O método simplex de **Nalder e Mead (64)**, foi utilizado para minimizar a função objetivo utilizando as equações do modelo original e as modificações propostas por Chen.

O maior objetivo, foi o de tentar encontrar um melhor ajuste dos parâmetros τ , α e β com a temperatura, bem como dos parâmetros de assimetria.

Nas equações do MOSCED original, os expoentes da temperatura que ajustam os parâmetros τ , α e β foram relaxados e otimizados através da minimização da função objetivo anterior. O ajuste dos parâmetros de assimetria foram obtidos posteriormente, já levando em consideração as novas equações de ajuste de temperatura dos parâmetros τ , α e β . As equações finais obtidas estão mostradas na **tabela 4.5**.

Nas equações do MOSCED modificado por **Chen (32)**, os expoentes dos coeficientes de temperatura foram reavaliados através da minimização da função objetivo anterior. Os parâmetros de assimetria utilizados foram substituídos pelos otimizados com as equações do modelo original para sistemas de acetonitrila e dimetilformamida com hidrocarbonetos, **tabela (4.5)**.

A **tabela 4.6**, mostra as novas equações do modelo de **Chen (32)**, obtidas por ajuste dos coeficientes de temperatura com base em dados experimentais de coeficientes de atividade à diluição infinita de sistemas formados por acetonitrila e dimetilformamida com hidrocarbonetos.

Tabela 4.5 Novos ajustes dos parâmetros do MOSCED com a temperatura

<p>V, λ, q e aa: iguais às versões anteriores</p> $\tau, \alpha, \beta = C_{(\tau, \alpha, \beta)} \left[\frac{4.5}{(3.5 + *C)} \right] \left[1 + \frac{(*C - 1)}{100} \right]$ $\psi = 1 + q^4 (1.15 - 1.15 \exp(-0.02 \tau_T^{2.85})) + 0.011 \alpha_T \beta_T$ $\xi = 0.68 q^4 (1.15 - 1.15 \exp(-0.02 \tau_T^{2.85})) + (3.4 - 2.4 \exp((\alpha - \beta)^{1.5} (-0.023))) r^2$ <p>Dependência da temperatura</p> $t = \frac{293}{T}$ $\tau_T = \tau_{293} t^{0.35}$ $\alpha_T = \alpha_{293} t^{0.667}$ $\beta_T = \beta_{293} t^{0.667}$

Tabela 4.6 Novo ajuste dos parâmetros do MOSCED de Chen com a temperatura

V, l, q e aa	Iguais às versões originais
T, α e β	Tomados a 20° Celsius como no MOSCED original
Coeficientes de temperatura	
$f_1 = (293/T)^{0.431}$	
$f_2 = (293/T)^{0.981}$	
$f_3 = (293/T)^{1.445}$	
ξ e ψ	Parâmetros de assimetria como na tabela 4.5

Tabela 4.7 Parâmetros do modelo MOSCED a 20 °C

COMPOSTO	V (cm ³ /mol)	λ	τ	α	β
Acetonitrila	52.20	7.43	5.99	0.86	3.98
Dimetilformamida	77.00	8.26	4.62	0.65	10.30
Butano	100.40	7.20	0.00	0.00	0.00
1,3-Butadieno*	87.10	8.25	0.15	0.00	0.09
Isobuteno*	94.27	7.86	0.19	0.00	0.14
Buteno-1*	94.40	7.70	0.19	0.00	0.13
Cis-Buteno-2*	90.10	7.70	0.15	0.00	0.09
3-Metil-Buteno-1*	111.60	7.55	0.19	0.00	0.14
Isopentano	116.00	7.43	0.00	0.00	0.00
Penteno-1	109.60	7.62	0.25	0.00	0.20
2-Metil-Buteno-1	111.80	7.55	0.25	0.00	0.21
Isopreno	100.00	8.18	0.52	0.00	0.34
Trans-Penteno-2	107.00	7.76	0.25	0.00	0.21
Cis-Penteno-2*	114.00	7.72	0.25	0.00	0.20
Trans-Pentadieno-1,3	100.80	8.27	0.58	0.00	0.37
2-Metil-Buteno-2*	105.70	7.80	0.19	0.00	0.20
Pentano	115.30	7.48	0.00	0.00	0.00
Hexano	130.80	7.67	0.00	0.00	0.00
2,2-Dimetilbutano	132.90	7.60	0.00	0.00	0.00
2,3-Dimetilbutano	130.30	7.67	0.00	0.00	0.00
2-Metil-Pentano	131.90	7.63	0.00	0.00	0.00
Hexeno-1	125.00	7.81	0.23	0.00	0.18
Heptano	146.60	7.81	0.00	0.00	0.00
2,2-Dimetil-Pentano	148.70	7.75	0.00	0.00	0.00
2,4-Dimetil-Pentano	149.00	7.74	0.00	0.00	0.00
Hepteno-1	140.90	7.94	0.00	0.00	0.00
Octano	162.60	7.91	0.00	0.00	0.00
Octeno-1	157.00	8.04	0.23	0.00	0.00
Nonano	178.70	8.00	0.00	0.00	0.00
Decano	194.90	8.07	0.00	0.00	0.00
Deceno-1	189.30	8.17	0.21	0.00	0.19

Ciclopentano	94.10	8.01	0.00	0.00	0.00
Ciclohexano	108.10	8.22	0.00	0.00	0.00
Cicloheptano	121.30	8.40	0.00	0.00	0.00
Ciclooctano	134.40	8.56	0.00	0.00	0.00
Metilciclopentano	112.40	8.05	0.00	0.00	0.00
Metilcilcohexano	124.40	8.19	0.00	0.00	0.00
Etilciclohexano	142.40	8.30	0.00	0.00	0.00
Ciclohexeno	101.40	8.44	0.28	0.00	0.25
Benzeno	89.10	8.49	1.95	0.22	0.56
Tolueno	106.30	8.45	1.56	0.15	1.60
Etilbenzeno	122.50	8.49	1.28	0.05	0.50
P-Xileno	123.30	8.44	1.27	0.07	0.74
O-Xileno	120.60	8.58	1.65	0.04	0.90

*Compostos que tiveram os parâmetros estimados neste estudo.

4.6 Predições de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita com as Novas Equações do MOSCED de original e de Chen

A habilidade preditiva das novas equações do modelo MOSCED foram testadas para os mesmos sistemas estudados anteriormente. Os resultados estão mostrados no apêndice B. Na **tabela B1**, estão mostrados os resultados das predições feitas para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila. Os desvios observados, com as equações do MOSCED original modificado, foram da ordem de 15.96%. Não existe diferença entre os erros cometidos com as novas equações e as originais. Entretanto, a grande maioria dos dados experimentais para o acetonitrila estão a 298 K, onde geralmente as equações do MOSCED conduzem a predições maiores

que os resultados experimentais. A grande vantagem das novas equações está nas predições feitas entre 300 - 373 K, onde ocorrem a maioria dos processos químicos e petroquímicos. Pode-se observar na **tabela B.1**, que nesta faixa de temperatura as predições com as novas equações são geralmente superiores que as do MOSCED original.

Os resultados alcançados com as equações do MOSCED Chen (32) modificado, estão mostrados na **tabela B.1**. O desvio médio foi da ordem de 15.23%, contra 15.77% com as equações originais.

A **tabela B.2**, mostra os resultados das predições feitas com as equações do MOSCED original modificado, para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida. O desvio médio nos coeficientes de atividade para estes sistemas foi de 14.85% contra 18.11% com as equações da versão original.

A habilidade preditiva das novas equações do MOSCED de Chen (32) para estes sistemas esta mostrada na **tabela B.2**. O desvio médio foi de 14.96% contra 19.89% com a versão original.

Os resultados mostram que os novos ajustes dos parâmetros do modelo MOSCED com a temperatura produzem melhores resultados nas predições dos coeficientes de atividade em temperaturas maiores que 300 K, onde geralmente ocorrem os processos industriais.

As **figuras 4.5 e 4.6**, mostram gráficos de coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila e

dimetilformamida respectivamente, utilizando as equações do MOSCED original modificado.

A **figura 4.6**, mostra uma acentuada melhora, com relação à **figura 4.2**, na sub-predição dos coeficientes de atividade à diluição infinita de hidrocarbonetos em dimetilformamida.

As **figuras 4.7 e 4.8**, mostram gráficos de coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos para estes sistemas, utilizando as equações de Chen (32) modificadas.

A **figura 4.8**, mostra uma acentuada melhora nas predições para os sistemas de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida, em relação à **figura 4.4**.

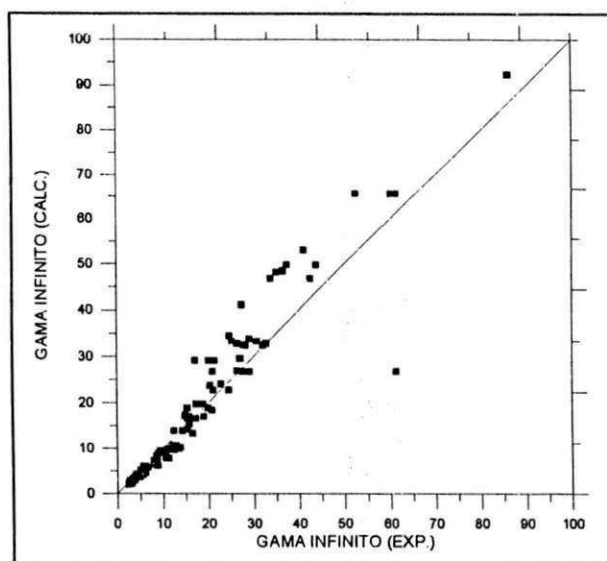


Figura 4.5 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo MOSCED modificado, para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila.

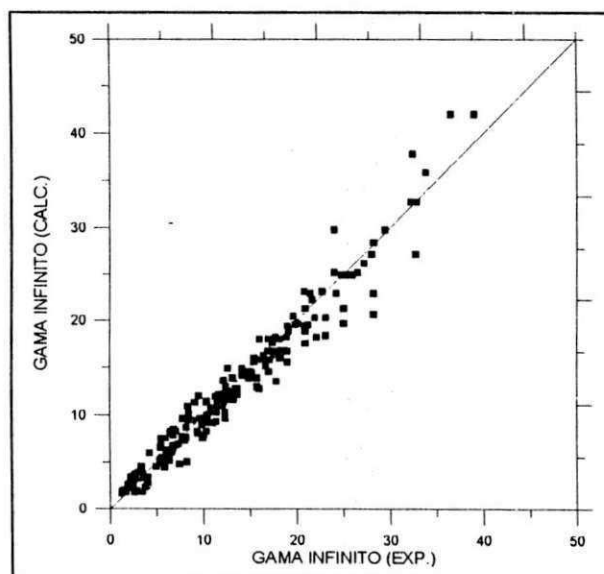


Figura 4.6 Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com o modelo MOSCED modificado, para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida.

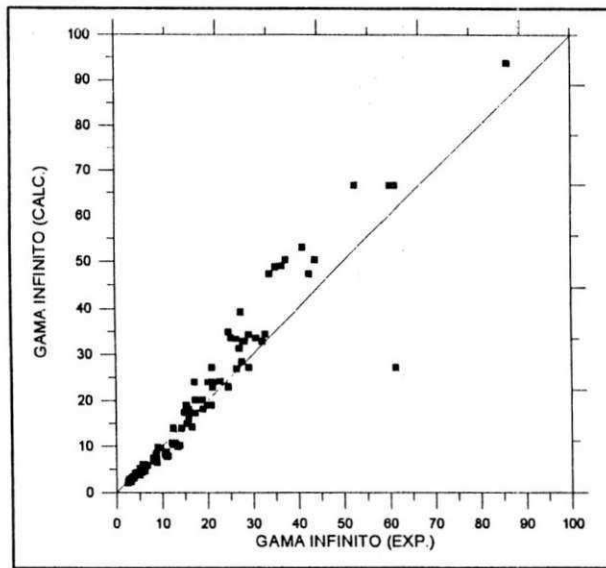


Figura 4.7 Coeficientes de atividade a diluição infinita experimentais e preditos com o modelo MOSCED (Chen) modificado, para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila.

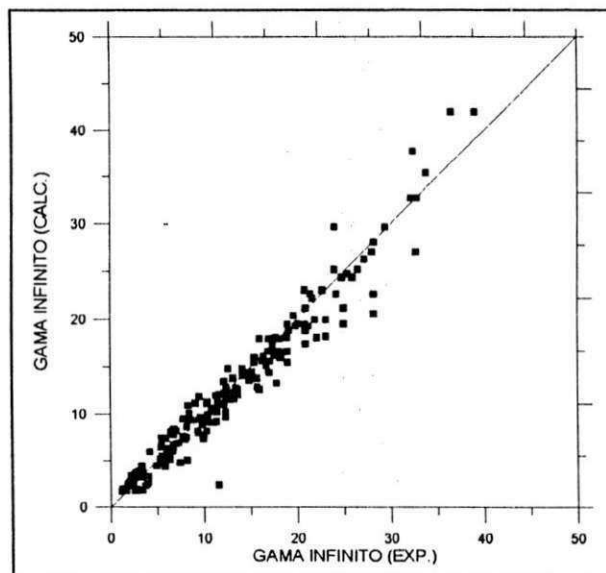


Figura 4.8 Coeficientes de atividade a diluição infinita experimentais e preditos com o modelo MOSCED (Chen) modificado, para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida.

CAPÍTULO 5

Obtenção de equilíbrio líquido-vapor de sistemas de dimetilformamida e acetonitrila com hidrocarbonetos, a partir de predições de coeficientes de atividade à diluição infinita

5.1 Introdução

Uma grande parte dos problemas encontrados na engenharia química, tais como: destilação, absorção e extração, requerem para sua completa elucidação, informações acerca do equilíbrio de fases de misturas binárias ou multicomponentes.

O propósito deste capítulo é mostrar uma maneira alternativa de obter-se parâmetros de interação binários de modelos termodinâmicos já bem estabelecidos tais como: **Van Laar** (26), **Margules** (27), **Wilson** (1), **NRTL** (2) e **UNIQUAC** (3), a partir de coeficientes de atividade à diluição infinita e

aplicá-los no cálculo de equilíbrio líquido-vapor de sistemas de acetonitrila e dimetilformamida com hidrocarbonetos.

5.2 Cálculo do Equilíbrio de Fases

A termodinâmica fornece a estrutura matemática para a solução dos problemas de equilíbrio de fases, através da igualdade dos potenciais químicos dos constituintes de uma determinada mistura, nas diferentes fases em equilíbrio.

Nas condições de equilíbrio líquido-vapor de N componentes, as equações de equilíbrio que devem ser satisfeitas são da forma:

$$f_i^V = f_i^L \quad (5.1)$$

para $i = 1, 2, 3, \dots, N$.

Onde: f_i^V e f_i^L são respectivamente as fugacidades do componente i na fase vapor (V) e na fase líquida (L).

As fugacidades tal como mostradas na **equação (5.1)** terão pouco uso prático, a menos que sejam relacionadas com variáveis que possam ser medidas experimentalmente, tais como: as frações molares da fase líquida x , e da fase vapor y , a temperatura absoluta T e a pressão total P do sistema.

As relações desejadas entre as fugacidades e essas variáveis para um sistema qualquer, são obtidas através da introdução de duas variáveis auxiliares que são os coeficientes de atividade γ_i e fugacidade Φ_i .

Existe na literatura um número bastante grande de modelos que podem ser utilizados para a obtenção de tais

coeficientes, quando informações experimentais não forem disponíveis.

5.2.1 Cálculo do Coeficiente de Fugacidade

O coeficiente de fugacidade Φ_i relaciona a fugacidade da fase vapor f_i^V de uma mistura qualquer, com a fração molar da fase vapor y e a pressão total P .

Para uma mistura em que a fase vapor se comporta como gás ideal, podemos escrever a seguinte relação :

$$f_i^V = y_i P \quad (5.2)$$

onde y_i é a fração molar do componente i na fase vapor e P é a pressão total do sistema.

No caso em que a fase vapor não se comporta como um gás ideal, podemos definir o coeficiente de fugacidade Φ_i como:

$$\Phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (5.3)$$

Ou reescrevendo a equação acima:

$$f_i^V = \Phi_i y_i P \quad (5.4)$$

O coeficiente de fugacidade pode ser relacionado com a propriedade volumétrica, v_i , da fase vapor através da seguinte equação:

$$\ln \Phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (5.5)$$

onde R é a constante universal dos gases e V_i é o volume parcial molar do componente i , definido da seguinte forma:

$$v_i = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (5.6)$$

Onde v é o volume total que contém n_i moles do componente i , n_j moles do componente j , etc.

Estas propriedades podem ser convenientemente expressas através de equações de estado. Na literatura podemos encontrar diversas equações P-V-T que exprimem de modo suficientemente preciso, o comportamento das misturas para determinadas faixas de pressão e temperatura. Como exemplo, entre muitas, podemos citar: **Soave (80)**, **Peng e Robinson (81)**, **Redlich e Kwong (82)**. Neste trabalho, consideramos comportamento ideal para a fase vapor, em virtude dos dados experimentais usados para comparação com os resultados obtidos estarem todos à pressão atmosférica ou próximo a ela.

5.2.2 Cálculo do Coeficiente de Atividade

Um procedimento análogo ao da fase vapor pode ser realizado para a fase líquida, através da introdução do coeficiente de atividade γ_i , que de modo análogo à **equação (5.3)**, relaciona a fugacidade da fase líquida f_i^L , com a fração molar da fase líquida x_i e a fugacidade no estado de referência f_i^0 . Assim sendo γ_i é dado por:

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^o} \quad (5.7)$$

ou reescrevendo esta equação:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^o \quad (5.8)$$

Para a **equação (5.8)** ser completamente definida, a fugacidade do estado de referência deve ser claramente especificada. A definição de f_i^o , entretanto torna-se arbitrária à medida em que é governada pela referência adotada. Esta escolha é realizada conforme a conveniência de manipulação. Sendo assim, neste trabalho o estado de referência escolhido é o componente puro i , à temperatura e pressão de equilíbrio. Desta forma tem-se que:

$$f_i^o = f_i^s \exp \left[\int_{P_i^s}^P \left(\frac{V_i}{RT} \right) dP \right] \quad (5.9)$$

onde para o líquido puro i , P_i^s é a pressão de saturação, f_i^s a fugacidade na saturação e V_i o volume molar do líquido i , à pressão e temperatura absoluta T de equilíbrio.

O termo exponencial da **equação (5.9)** é chamado fator de correção de Poyting e pode ser simplificado, considerando que o volume é independente da pressão, isto é:

$$\exp \left[\int_{P_i^s}^P \frac{V_i}{RT} dP \right] = \exp \left[\frac{V_i}{RT} (P - P_i^s) \right] \quad (5.10)$$

Porém, na maioria dos casos, o termo de correção de Poyting é aproximadamente igual à unidade, dado que os termos P , P_i^s e V_i são valores pequenos quando comparados a RT .

Portanto neste trabalho o termo de correção de Poyting não será considerado. Podemos portanto reescrever a **equação (5.9)** na forma:

$$f_i^o = f_i^s \quad (5.11)$$

Tendo já definido f_i^o , podemos então apresentar os modelos termodinâmicos adotados neste trabalho para a obtenção de parâmetros de interação binários, a partir de coeficientes de atividade à diluição infinita.

5.3 Modelos de Composição Local

Os modelos de composição local são deduzidos das seguintes considerações:

A nível molecular, a concentração da molécula j ao redor de uma molécula central i , pode em geral não ser a mesma concentração de uma molécula j ao redor de outra molécula j . No conceito de composição local, a concentração nas vizinhanças das moléculas i e j dependem do modo especificado pelo modelo para as forças de interação moleculares i - i , i - j e j - j . Três modelos de composição local foram estudados aqui.

5.3.1 Modelo de Wilson

A equação de Wilson é aplicada apenas para cálculo de coeficientes de atividade de sistemas homogêneos. O coeficiente de atividade de um componente i em uma solução de N componentes é dada por:

$$\ln \gamma_i = c \left[1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j A_{ij} - \sum_{k=1}^N \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{kj}} \right] \quad (5.12)$$

i e $j = 1, 2, \dots, N$

$$A_{ij} = \left(\frac{v_j}{v_i} \right) \exp \left[- \frac{(\lambda_{ji} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \quad (5.13)$$

$$\lambda_{ji} = \lambda_{ij} ; A_{ji} \neq A_{ij}$$

v_i , v_j são os volumes molares dos componentes i e j respectivamente.

C é um parâmetros de interação ajustado empiricamente usualmente igual a um.

A **equação (5.12)** fornece o coeficiente de atividade do componente k em uma mistura com N componentes. Os parâmetros λ_{ij} e λ_{ii} podem ser obtidos de dados binários. Para cada possível par, em uma mistura multicomponentes, são necessários dois parâmetros binários. A equação de Wilson geralmente representa muito bem o equilíbrio líquido-vapor de sistemas totalmente miscíveis. Contudo esta equação não serve para representar sistemas onde aparece uma segunda fase líquida ou seja, para representar o equilíbrio líquido-líquido-vapor.

5.3.2 O Modelo NRTL

O modelo NRTL é utilizado para o cálculo de coeficientes de atividade de sistemas homogêneos e heterogêneos de sistemas binários ou multicomponentes. O coeficiente de atividade de um componente i em um sistema de N componentes é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^N G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^N \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^N G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^N x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^N G_{lj} x_l} \right) \right] \quad (5.14)$$

i, j, l e $r = 1, 2, 3, \dots, N$

$$\tau_{ji} \equiv \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}; (g_{ji} = g_{ij}; \tau_{ji} \neq \tau_{ij}) \quad (5.15)$$

$$G_{ji} \equiv \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}); (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (5.16)$$

Os parâmetros g_{ji} , g_{ii} e α_{ji} ($= \alpha_{ij}$) podem ser obtidos de dados binários. Para cada possível par de compostos em uma mistura multicomponentes, são necessários três parâmetros de interação. O modelo NRTL permite a predição de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido.

5.3.3 O modelo UNIQUAC

No modelo UNIQUAC, a expressão para o cálculo do coeficiente de atividade é dividida em duas partes: uma parte combinatorial, essencialmente devido à diferença no tamanho e

forma das moléculas, e uma contribuição residual, essencialmente devido a interações moleculares. Sua forma geral é:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (5.17)$$

A contribuição combinatorial é dada por

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (5.18)$$

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad ; \quad Z = 10 \quad (5.19)$$

onde Z é o número de coordenação.

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (5.20)$$

fração de área

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (5.21)$$

fração de volume

As constantes dos componentes puros R_k , Q_k são, respectivamente, as medidas do volume e superfície molecular de van der Waals. Elas são obtidas do volume e área de grupos de van der Waals, segundo **Bondi (43)**. Note que a parte combinatorial não é função da temperatura.

A contribuição residual é dada por:

$$\ln \gamma_i^R = q_i' \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N \theta_j' \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^N \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{ki}} \right] \quad (5.22)$$

j e $k = 1, 2, 3, \dots, N$

q_i' é um parâmetro ajustado empiricamente. Quando $q_i' = q_i$, estas equações são iguais as do modelo UNIQUAC original.

$$\tau_{ji} = \exp \left[- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right] \quad (5.23)$$

$u_{ji} \neq u_{ij}; \tau_{ji} \neq \tau_{ij}$

$$\theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_{j=1}^n q_j' x_j} \quad (5.24)$$

Os parâmetros u_{ji} e u_{ij} podem ser obtidos de dados binários. São necessários dois parâmetros, para cada possível par binário em um sistema multicomponentes. O modelo UNIQUAC pode ser usado para equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido.

Os três modelos acima tem em comum que:

- a) Equilíbrio líquido-vapor multicomponente pode ser predito usando apenas informações de sistemas binários.
- b) Eles permitem extrapolação com relação à temperatura em uma faixa limitada.
- c) Seus usos dependem da validade dos parâmetros, binários calculados por dados de equilíbrio líquido-vapor experimentais ou por coeficientes de atividade à diluição infinita, para

todos os possíveis pares binários em um sistema multicomponentes.

5.3.4 Equação de Margules

Em 1825, Margules propôs uma equação para misturas binárias com a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = A_{12} x_j^2 \quad (5.25)$$

Esta equação é conhecida como a equação dos dois índices, e é a mais antiga equação utilizada para cálculo de coeficientes de atividade da fase líquida. Esta equação é utilizada apenas para a representação de curvas simétricas de coeficientes de atividade e portanto tem pouco interesse prático.

Atualmente a equação de Margules é utilizada, para um determinado componente i em uma mistura binária, com a seguinte forma.

$$\ln \gamma_i = (A + 2(B - A)x_i)x_j^2 \quad (5.26)$$

Estas equações não são tão precisas quanto as anteriores para sistemas cujo comportamento se afasta muito da condição ideal. Contudo, ainda são bastante usadas para a determinação de coeficientes de atividade de sistema para os quais, não existam dados experimentais e os parâmetros dos modelos vistos anteriormente não estejam disponíveis.

5.3.5 Equação de Van Laar

Van Laar (26), desenvolveu em (1910) uma equação para o cálculo de coeficientes de atividade baseado na equação de van der Waals. A forma desta equação quando aplicada a misturas binárias fica:

$$\ln \gamma_i = \frac{A_{ij}}{[1 + (A_{ij}x_i/A_{ji}x_j)]^2} \quad i, j = 1, 2 \quad i \neq j \quad (5.27)$$

A equação de Van Laar pode representar sistemas com desvios negativos e positivos em relação à lei de Raoult, entretanto não representa máximos e mínimos para os diagramas de coeficientes de atividade versus composição.

Os parâmetros de interação A_{1j} e A_{j1} são constantes para um determinado binário a uma determinada temperatura. Na teoria de Van Laar, a dependência dos parâmetros com a temperatura é tomada como sendo o inverso desta. Basicamente estes parâmetros são obtidos a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor ou a partir do conhecimento do ponto de azeotropia do binário de interesse. Alternativamente estes parâmetros podem ser obtidos a partir de coeficientes de atividade à diluição infinita, sendo este o método adotado neste trabalho.

5.4 Obtenção de Parâmetros de Interação Binários.

Neste trabalho, os parâmetros de interação binários dos modelos de, Van Laar (26), Margules (27), Wilson (1), NRTL (2) e UNIQUAC (3), foram estimados com o uso de coeficientes de

atividade à diluição infinita preditos por modelos de contribuição de grupos (38,45,47,51) e por modelos baseados apenas em propriedades da substância pura (14,31,32).

Os parâmetros de interação binários dos modelos de Van Laar e Margules são obtidos diretamente através do logaritmo dos coeficientes de atividade à diluição infinita dos binários constituintes do sistema.

Para a obtenção dos parâmetros de interação dos modelos baseados na teoria da composição local, é necessário a solução de um sistema de equações não lineares que é obtido quando faz-se tender a zero a composição de um dos componentes do binário enquanto a do outro aproxima-se da unidade. Estes parâmetros embora obtidos dos extremos de diluição infinita, permitem boa generalização de dados binários de equilíbrio líquido-vapor em toda a faixa de concentração.

Eckert et al. (10), Schreiber et al. (11), Tassios et al. (12), têm demonstrado que um método mais efetivo de obtenção de parâmetros de interação binários, que estudos clássicos do equilíbrio líquido-vapor, é através da avaliação de coeficientes de atividade à diluição infinita (γ^∞).

O número de parâmetros de interação aumenta rapidamente com o aumento do número de componentes do sistema. Quase sempre não podemos estimar equilíbrios líquido-vapor de sistemas multicomponentes, devido à ausência destes parâmetros de interação. Os parâmetros de interação dos modelos de composição

local podem ser obtidos através de um procedimento iterativo, se conhecermos um par de gamas infinitos.

As equações dos modelos estudados assumem as seguintes formas quando à diluição infinita.

5.4.1 Wilson:

Os parâmetros da equação de Wilson para um sistema binário à diluição infinita, podem ser obtidos do seguinte sistema de equações:

$$\ln \gamma_i^\infty = 1 - \ln A_{12} - A_{21} \quad (5.28)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = 1 - \ln A_{21} - A_{12} \quad (5.29)$$

A solução deste sistema de equações não lineares fornece um par de parâmetros de interação para todos os possíveis binários em um sistema multicomponentes.

5.4.2 NRTL:

À diluição infinita a equação do modelo NRTL para um sistema binário torna-se :

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (5.30)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}) \quad (5.31)$$

Os parâmetros de interação deste sistema de equações podem ser obtidos, se conhecermos um par de coeficientes de atividade à diluição infinita por binário em um sistema multicomponente. A terceira constante α_{ij} varia numa faixa que

vai de 0.2 a 0.4 conforme a classe de moléculas que compõem o sistema.

5.4.3 Modelo UNIQUAC

As equações do modelo UNIQUAC, para dois componentes quaisquer de um sistema multicomponentes nas duas faixas de diluição ficam reduzidas a:

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right) + q_1 \frac{z}{2} \ln \left(\frac{q_1 r_2}{q_2 r_1} \right) - q_1 \ln \tau_{21} + q_1 (1 - \tau_{12}) + \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) \quad (5.32)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) + q_2 \frac{z}{2} \ln \left(\frac{q_2 r_1}{q_1 r_2} \right) - q_2 \ln \tau_{12} + q_2 (1 - \tau_{12}) + \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) \quad (5.33)$$

Com,

$$\tau_{12} = \exp \left(- \frac{u_{12} - u_{22}}{RT} \right) \quad (5.34)$$

$$\tau_{21} = \exp \left(- \frac{u_{21} - u_{11}}{RT} \right) \quad (5.35)$$

onde:

u_{ij} são parâmetros de interação entre os componentes i e

j ; $u_{ij} \neq u_{ji}$

r_i é o volume relativo de van der Waals do componente i

q_i é a superfície de área relativa de van der Waals do

componente i

q_i' é ajustado empiricamente a partir de q_i . Quando q_i' é igual a q_i as equações tornam-se iguais às do modelo UNIQUAC original.

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (5.36)$$

onde, z = número de coordenação; $z = 10$.

5.4.4 Equações de Margules e Van Laar

Tanto a equação de Margules quanto a de Van Laar para um determinado binário, quando à diluição infinita, fica reduzida a:

$$\ln \gamma_i^\infty = A_{ij} \quad i, j = 1, 2 \quad (5.37)$$

Ou seja, os parâmetros de interação binários destes modelos são obtidos simplesmente pelo logaritmo natural do coeficiente de atividade à diluição infinita dos componentes em ambas as faixas de diluição.

5.5 Aplicação de Coeficientes de Atividade à Diluição Infinita na Obtenção de Dados de Equilíbrio Líquido Vapor

Os parâmetros de interação binários, obtidos neste trabalho para os diversos modelos termodinâmicos, a partir de γ^∞ 's. Foram testados na predição de equilíbrio líquido-vapor de acetoneitrila e dimetilformamida com hidrocarbonetos. Não

tivemos a preocupação em fazer comparações entre os diversos modelos termodinâmicos quanto a exatidão na predição do equilíbrio líquido-vapor, e sim, estivemos interessados em testar os parâmetros gerados através de coeficientes de atividade à diluição infinita obtidos dos diversos modelos preditivos utilizados neste estudo.

Assim, escolhemos livremente um modelo de atividade de contribuição de grupos ou uma das versões do MOSCED, para calcular um par de gamas infinitos de um determinado binário. De posse destes coeficientes escolhemos um modelo termodinâmico para a obtenção de parâmetros de interação binários. Posteriormente estes parâmetros foram utilizados no cálculo do equilíbrio líquido-vapor deste binário.

Desta maneira obtivemos uma série de predições de dados de equilíbrio para os sistemas de acetonitrila e dimetilformamida com hidrocarbonetos. As figuras (3.1) a (3.34) mostram os resultados destas predições.

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor foi realizado considerando-se a fase vapor como ideal, uma vez que os dados experimentais tomados para comparação foram obtidos em pressão atmosférica ou próxima a ela. A não idealidade da fase líquida foi traduzida nos coeficientes de atividade de diversos modelos termodinâmicos, estimados através de parâmetros de interação binários obtidos de predições de coeficientes de atividade à diluição infinita. Estes resultados mostram a importância dos modelos preditivos de coeficientes de atividade, em particular, coeficientes de atividade à diluição infinita, que podem ser

utilizados para gerar parâmetros de interação binários e conseqüentemente, dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários ou multicomponentes, para os quais não dispomos de informações experimentais.

Pressão total versus Composição

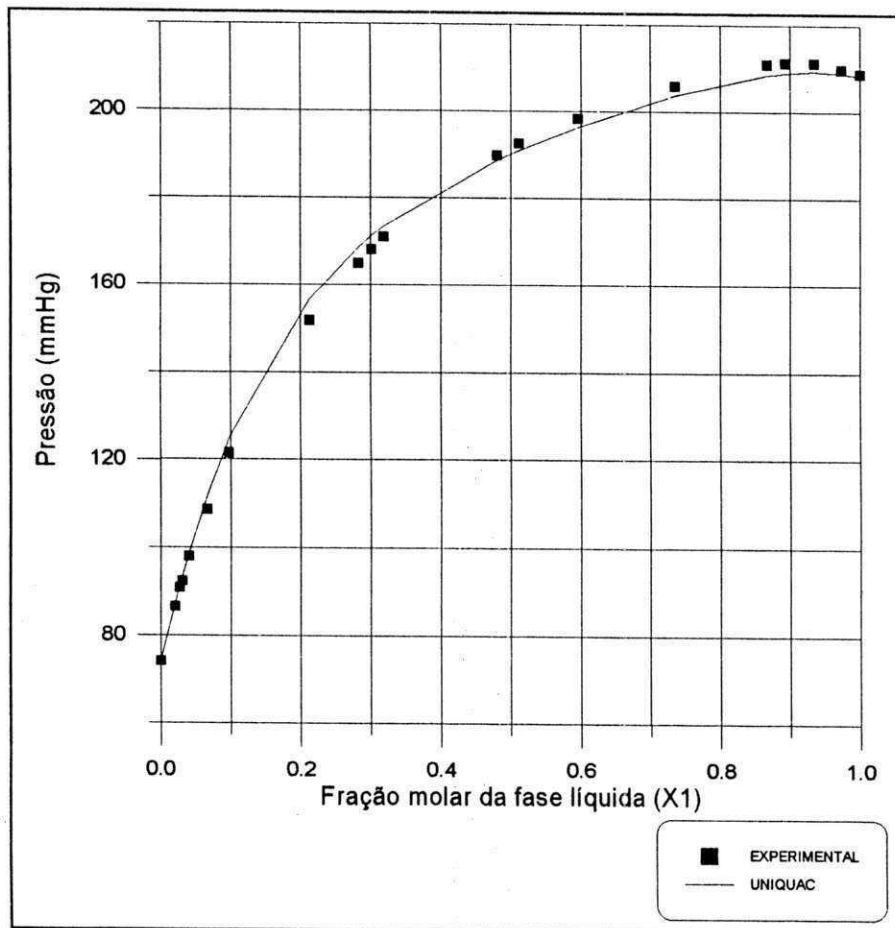


Figura 5.1 Sistema : (1) Acetonitrila - (2) Tolueno

Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita preditos pelo modelo MOSCED original.

$$\tau_{12} = 1.26679$$

$$\tau_{21} = 0.34919$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	7.33986	1482.290	250.523	-27 a 82 C
(2)	6.95087	1342.310	219.187	-27 a 111 C

Temperatura = 45 Celsius.

Ref : Orye R.V., Prausnitz J.M.,
Trans. Faraday. Soc. 61,1338(1965).

Pressão total versus Composição

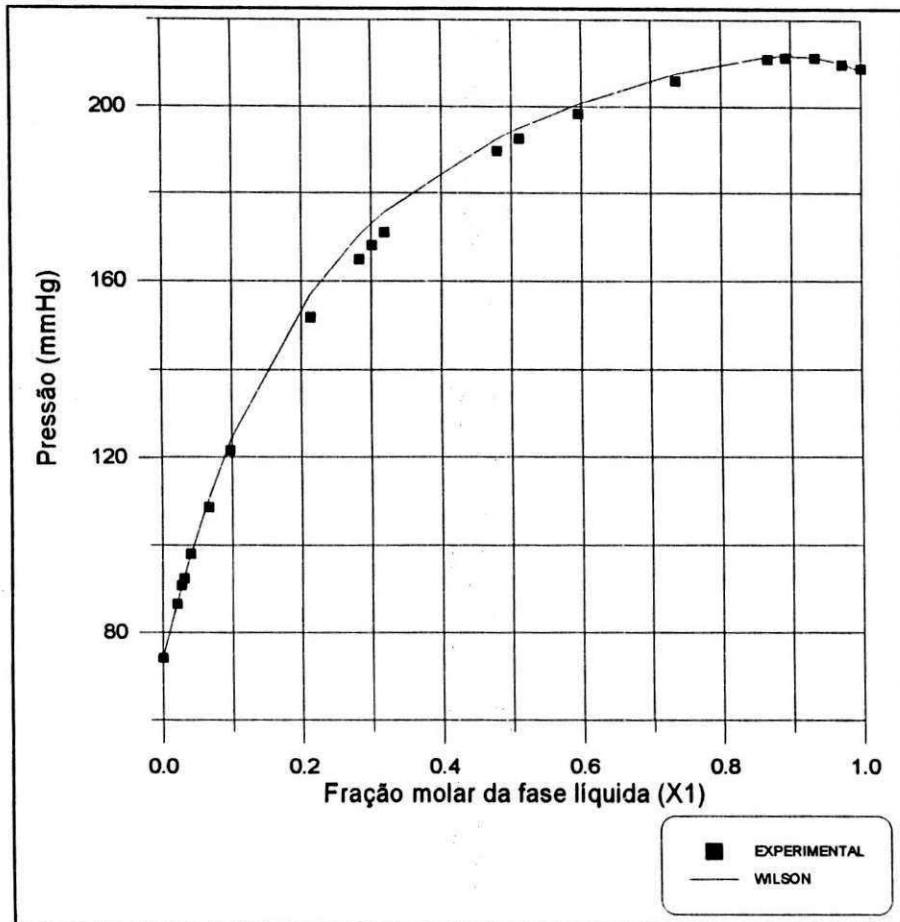


Figura 5.2 Sistema : (1) Acetonitrila - (2) Tolueno

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita preditos pelo modelo UNIFAC original.

$$A_{12} = 0.51540$$

$$A_{21} = 0.41323$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	7.33986	1482.290	250.523	-27 a 82 C
(2)	6.95087	1342.310	219.187	-27 a 111 C

Temperatura = 45 Celsius.

Ref : Orye R.V., Prausnitz J.M.,
Trans. Faraday. Soc. 61,1338(1965).

Pressão total versus Composição

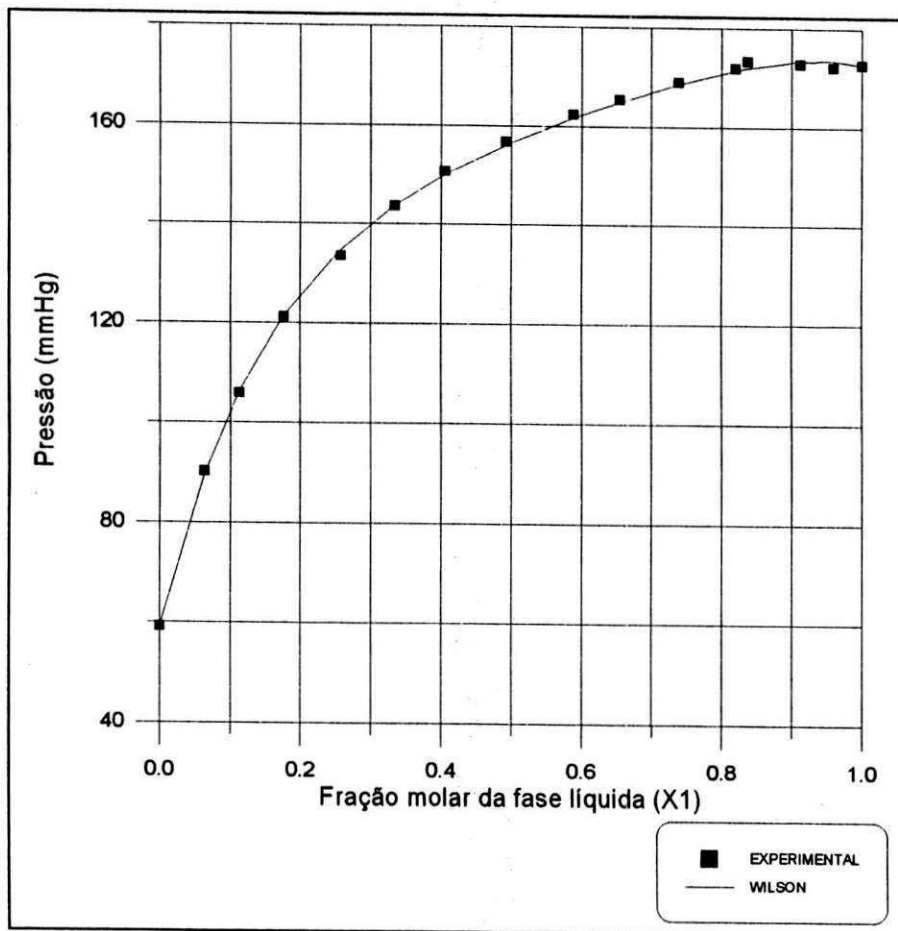


Figura 5.3 Sistema : (1) Acetonitrila - (2) Tolueno

Parâmetros de interação do modelo de Wilson, obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do modelo MOSCED original.

$$A_{12} = 0.42387$$

$$A_{21} = 0.52407$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	7.33986	1482.290	250.523	-27 a 82 C
(2)	6.95087	1342.310	219.187	-27 a 111 C

Temperatura = 40 Celsius

Ref : Heinrich J.,
Collect. Czech. Commun. 40,787(1975)

Pressão total versus Composição

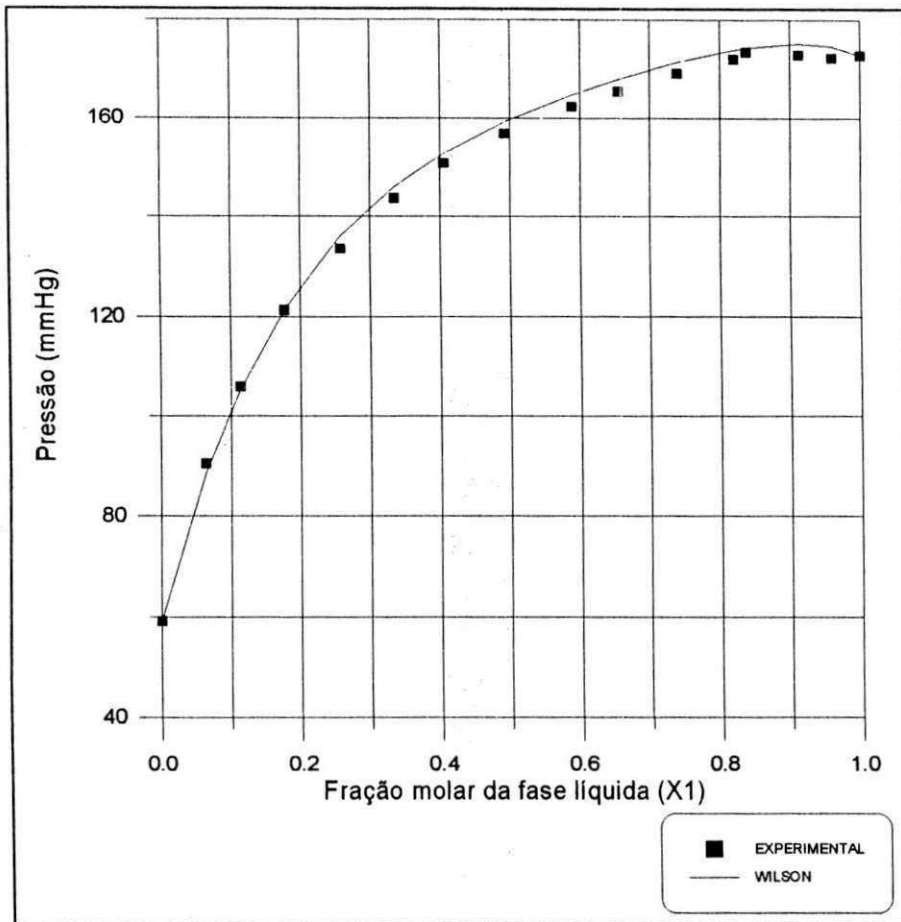


Figura 5.4 Sistema : (1) Acetonitrila - (2) Tolueno

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do modelo UNIFAC original.

$$A_{12} = 0.51211$$

$$A_{21} = 0.41301$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	7.33986	1482.290	250.523	-27 a 82 C
(2)	6.95087	1342.310	219.187	-27 a 111 C

Temperatura = 40 Celsius

Ref : Heinrich J.,
Collect. Czech. Commun. 40,787(1975)

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

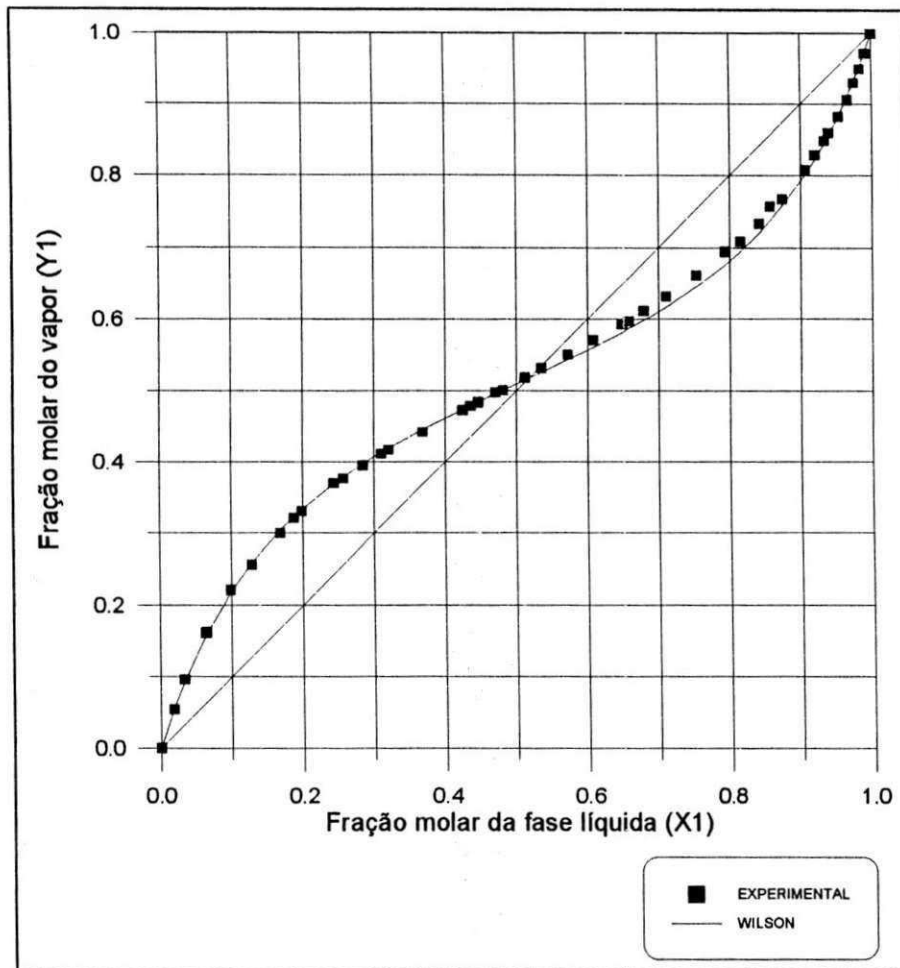


Figura 5.5 Sistema: (1) Benzeno - (2) Acetonitrila

Parâmetros de interação do modelo de Wilson, obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do modelo UNIFAC original.

$$A_{12} = 0.52199$$

$$A_{21} = 0.50805$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.87987	1196.760	219.161	8 a 80 C
(2)	7.33986	1482.290	250.523	-27 a 82 C

Temperatura = 20 Celsius.

Ref : Werner G., Schuberth H.,
J. Prakt. Chem. 31,225(1966).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

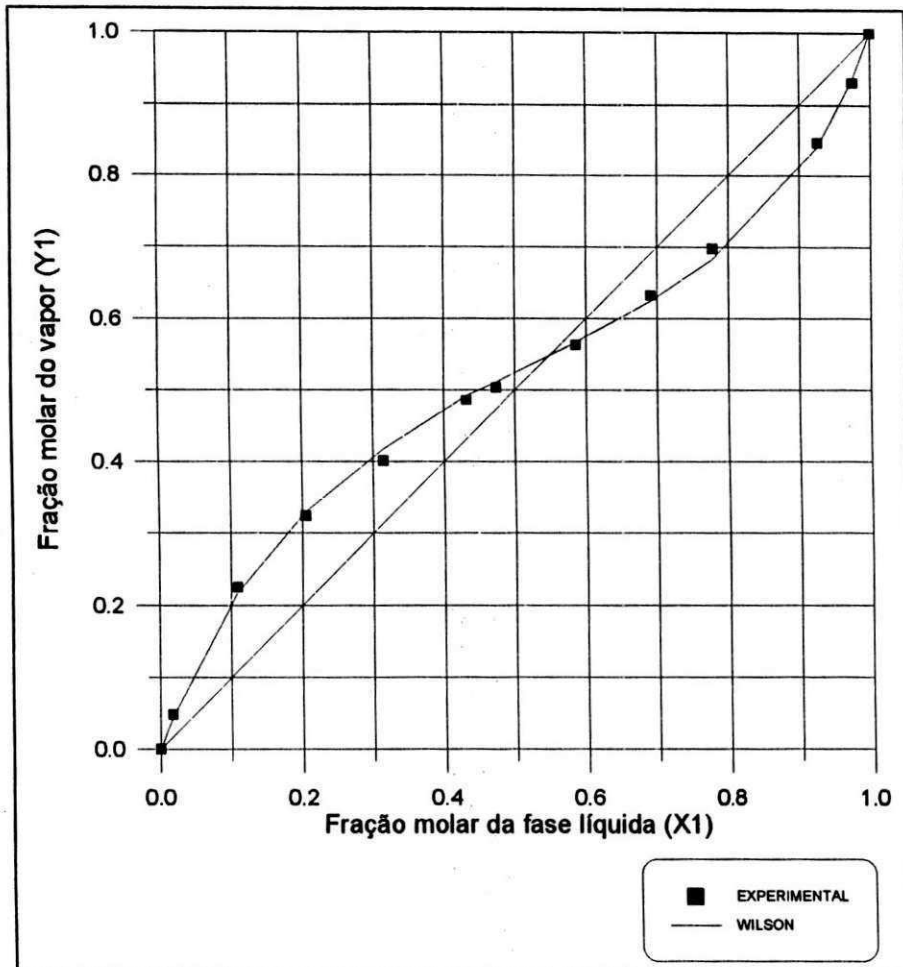


Figura 5.6 Sistema : (1) Benzeno - (2) Acetonitrila

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do modelo MOSCED modificado:

$$A_{12} = 0.65029$$

$$A_{21} = 0.45029$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.87987	1196.760	219.161	8 a 80 C
(2)	7.33986	1482.290	250.523	-27 a 82 C

Temperatura = 45 Celsius.

Ref : Palmer D.A., Smith D.B.,
J. CHEM. ENG. DATA 17, 71 (1972).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

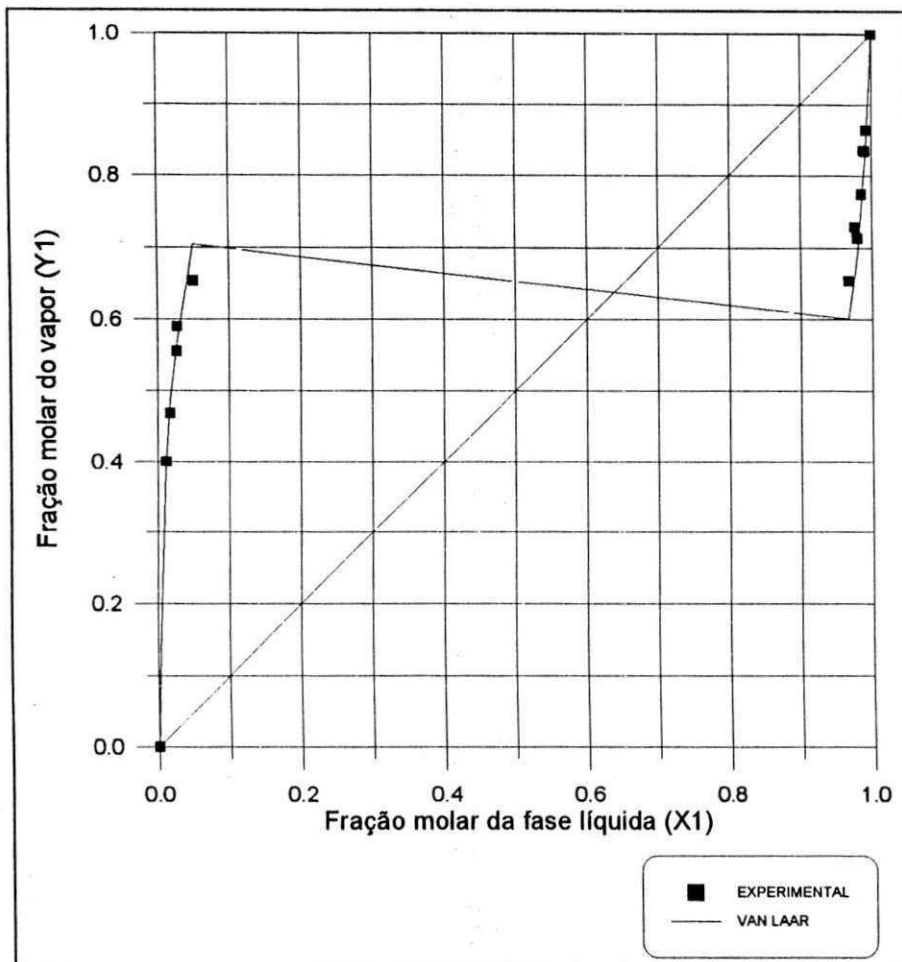


Figura 5.7 Sistema : (1) Acetonitrila - (2) Heptano

Parâmetros de interação do modelo de Van Laar obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED modificado por Chen.

$$A_{12} = 3.39344$$

$$A_{21} = 3.97416$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	7.33986	1482.290	250.523	-27 a 82 C
(2)	6.89386	1264.370	216.640	-3 a 127 C

Temperatura = 20 Celsius.

Ref : Werner G., Scuhberth H.,
J. Parkt. Chem. 31,225(1966).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

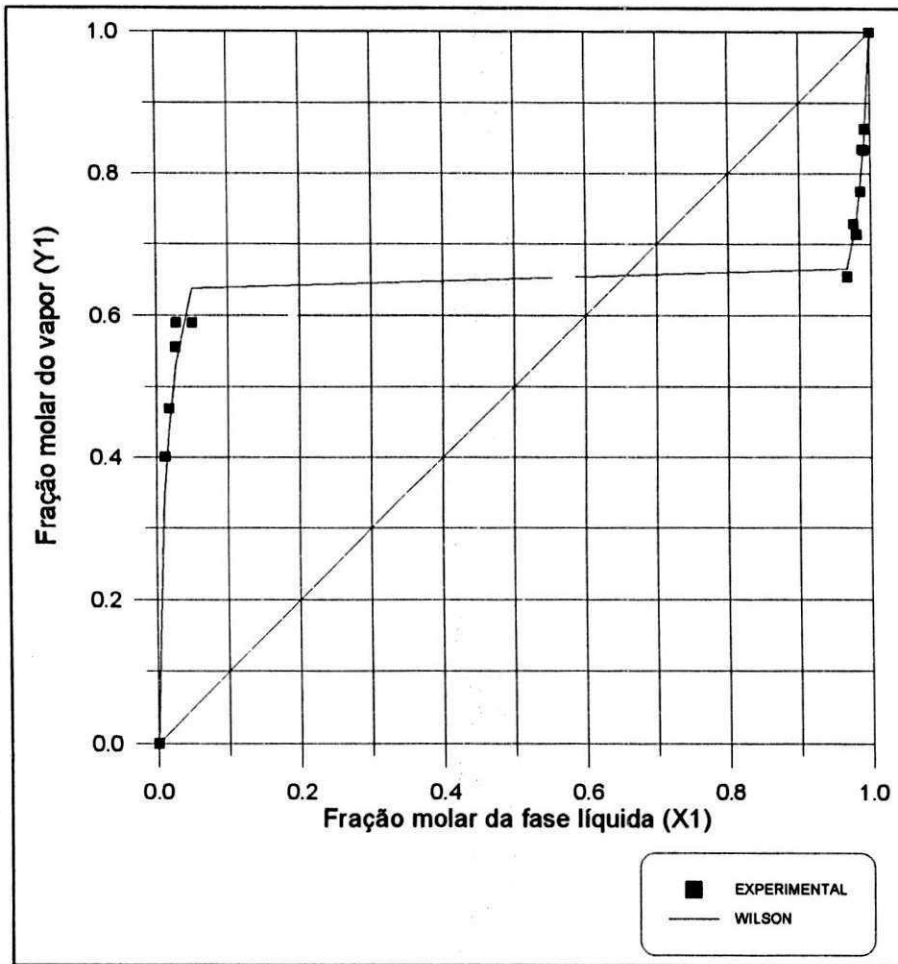


Figura 5.8 Sistema : (1) Acetonitrila - (2) Heptano

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do UNIFAC (Kikic).

$$A_{12} = 0.2689$$

$$A_{21} = 0.1514$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	7.33986	1482.290	250.523	-27 a 82 C
(2)	6.89386	1264.370	216.640	-3 a 127 C

Temperatura = 20 Celsius

Ref : Werner G., Scuhberth H.,
J. Parkt. Chem. 31,225(1966).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

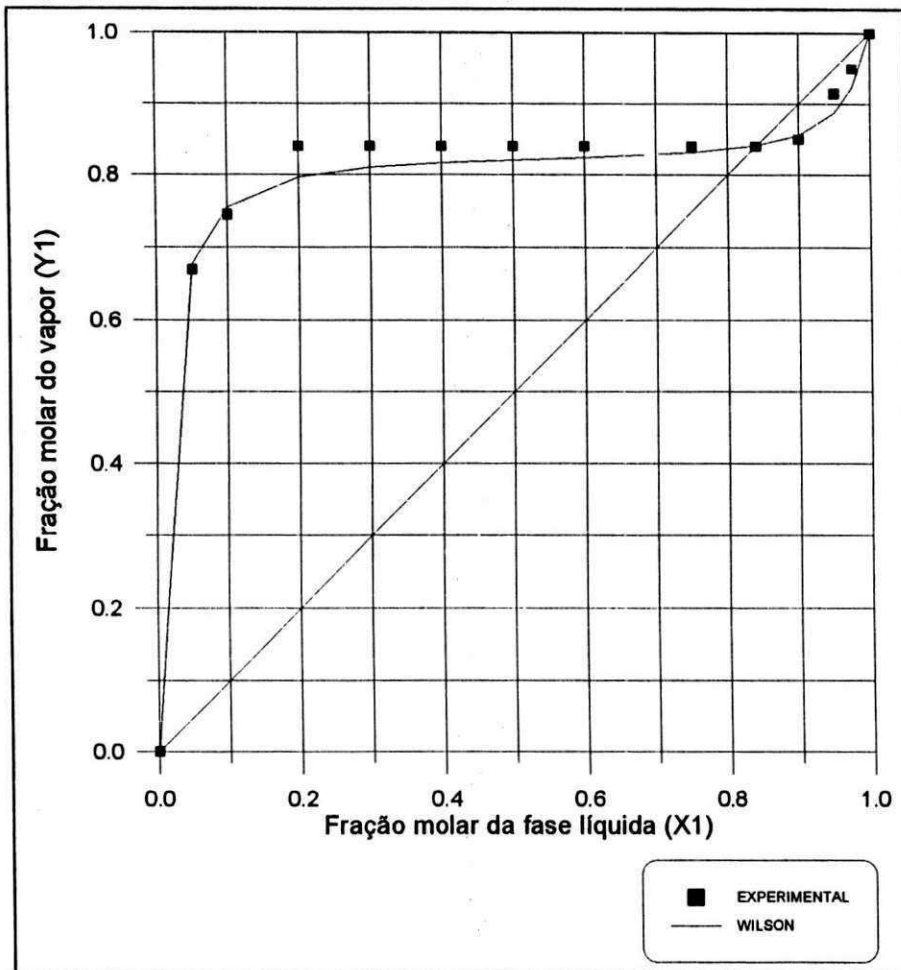


Figura 5.9 Sistema : (1) Pentano - (2) Acetonitrila

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do UNIFAC modificado (Larsen).

$$A_{12} = 0.1674$$

$$A_{21} = 0.1096$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.87924	1061.650	229.313	36 a 164 C
(2)	7.33986	1482.290	250.523	-27 a 82 C

Temperatura = 60 Celsius.

Ref : Zawisza A.C., Glowka S.,
Bull. ACAD. POL. SCI., SER. SCI. CHIM. 17,373(1969).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

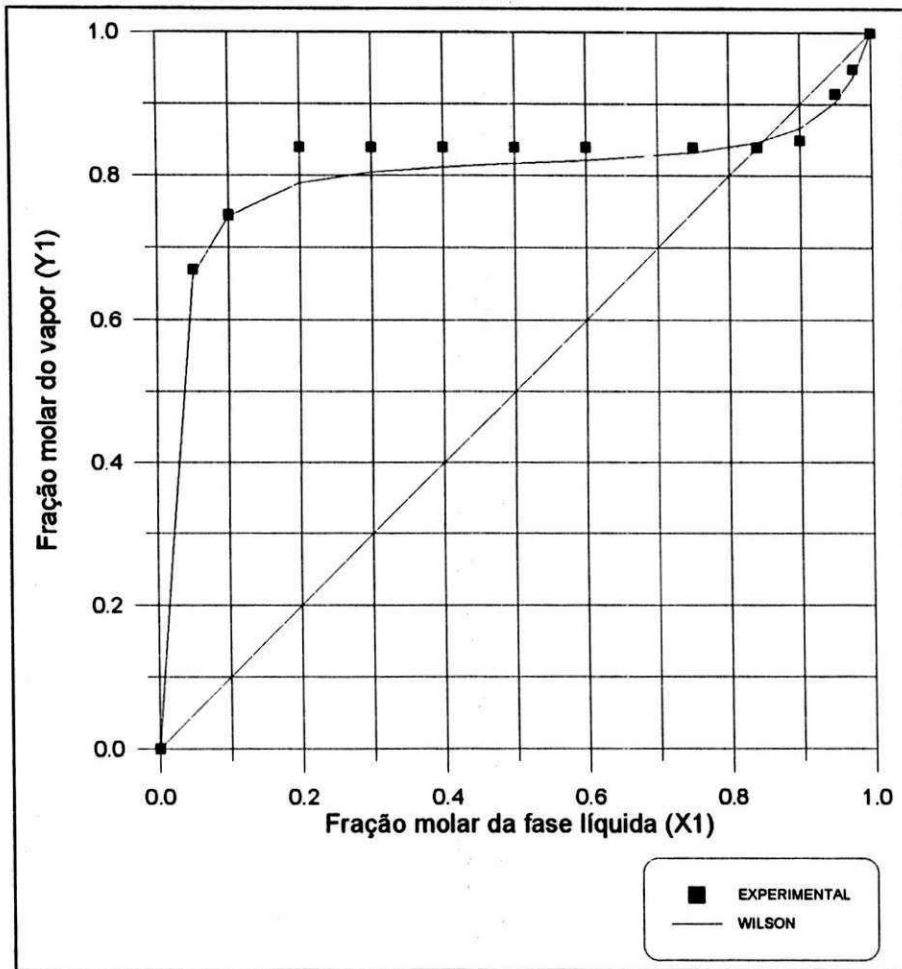


Figura 5.10 Sistema : (1) Pentano - (2) Acetonitrila

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED com as modificações feitas neste trabalho.

$$A_{12} = 0.1925$$

$$A_{21} = 0.1545$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.87924	1061.650	229.313	36 a 164 C
(2)	7.33986	1482.290	250.523	-27 a 82 C

Temperatura = 60 Celsius.

Ref : Zawisza A.C., Glowka S.,
Bull. ACAD. POL. SCI., SER. SCI. CHIM. 17,373(1969).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

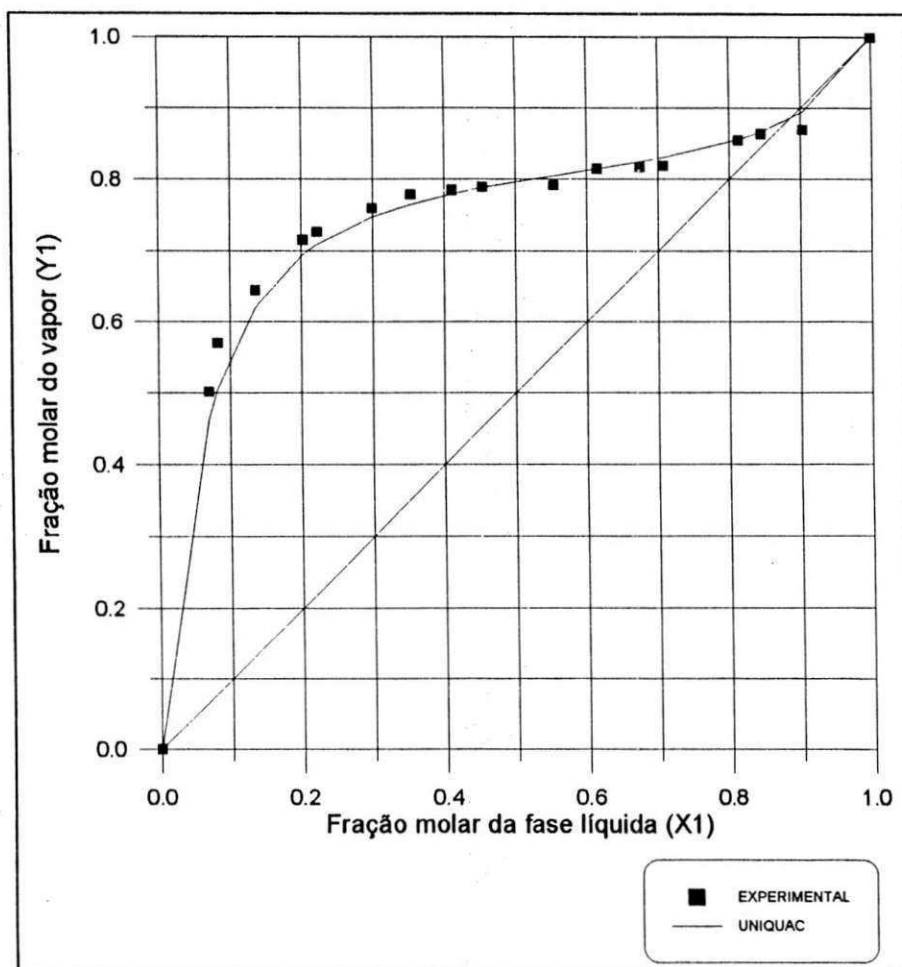


Figura 5.11 Sistema : (1) 2-Metil-buteno-2 - (2) Acetonitrila

Parâmetros de interação do modelo UNIQAC obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED com as modificações feitas neste trabalho.

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.92322	1099.075	233.317	2 a 70 C
(2)	7.33986	1482.290	250.523	-27 a 82 C

Pressão = 2257.20 mmHg

Ref : Nagahama k., Hirata M.,
BULL. JAP. PETROL. INST. 18, 80 (1976).

Pressão total versus Composição

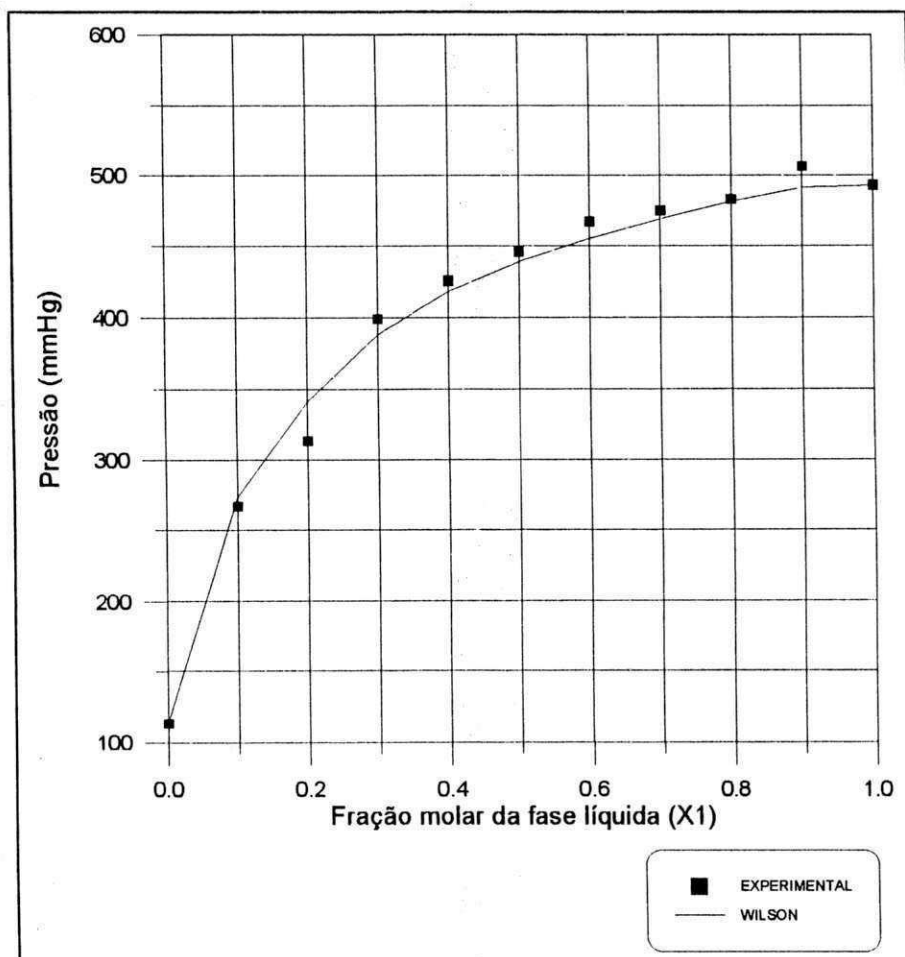


Figura 5.12 Sistema : (1) Trans(1,3) pentadieno - (2) Acetonitrila

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do modelo UNIFAC (LARSEN).

$$A_{12} = 0.4442$$

$$A_{21} = 0.3465$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.97466	1136.229	235.356	-60 a -30 C
(2)	7.33986	1482.290	250.523	-27 a 82 C

Temperatura = 30 Celsius

Ref : Gromov G.P., Movzumsade M.M., Sadykov R.KH.,
IZV.VYSSH.UCEB.ZAVED.NEFT.GAZ 12,57(1969).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

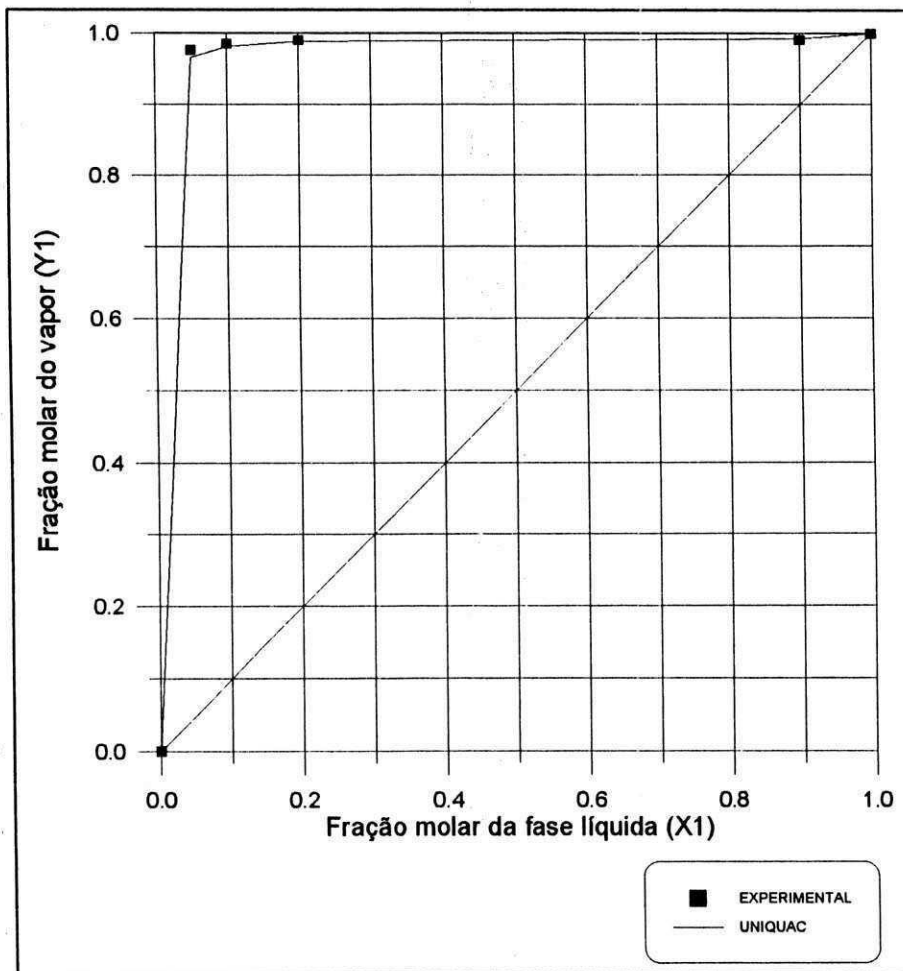


Figura 5.13 Sistema : (1) 2-Metilbutano - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do modelo UNIFAC modificado (Larsen).

$$\tau_{12} = 0.3470$$

$$\tau_{21} = 1.0900$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.80464	1027.110	233.945	-83 à 28 c
(2)	7.10980	1537.780	210.390	48 à 153 c

Temperatura = 50 Celsius

Ref : Saraev B.A., Bolkhova L.A., Basner M.E., Pavlov S. Yu.,
ZH.FIZ.KHIM. 47,1337(1973).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

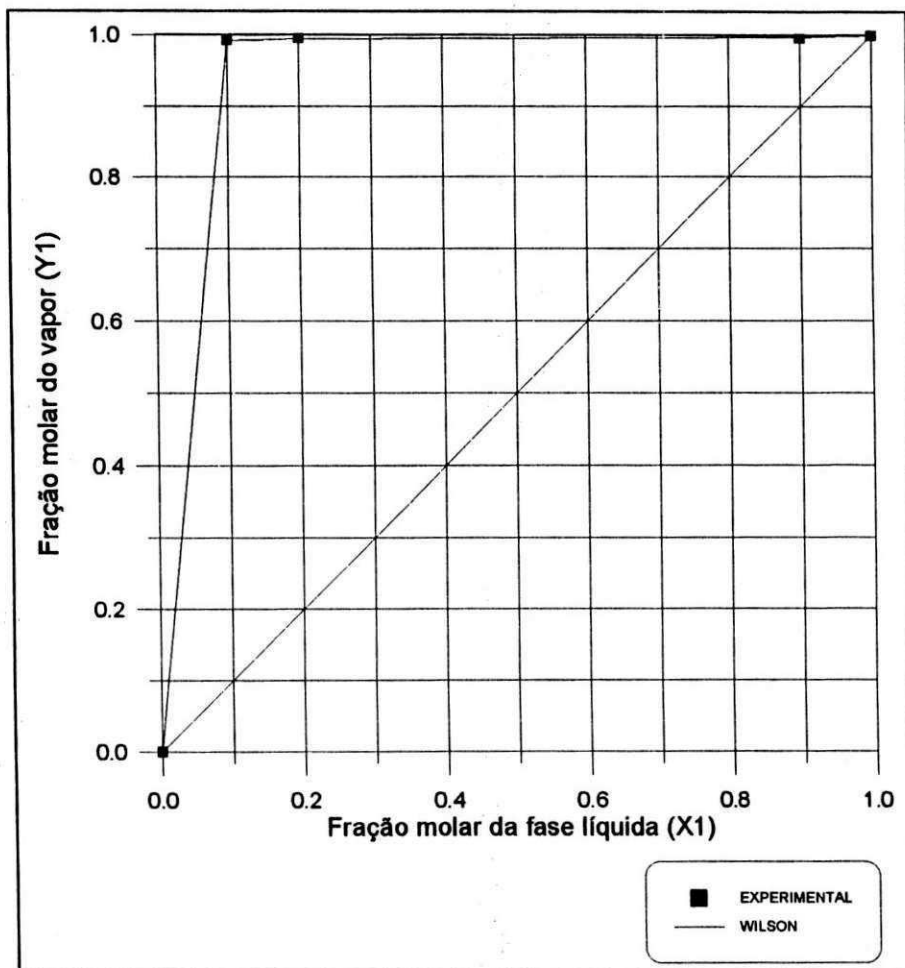


Figura 5.14 Sistema : (1) Butano - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED original.

$$A_{12} = 0.31536$$

$$A_{21} = 0.08285$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	7.23086	1175.581	271.079	-1 à 152 C
(2)	7.10850	1537.780	210.390	48 à 153 C

Temperatura = 50 Celsius.

Ref : Gorshkov V.A., Karapacheva L.L., Pavlov S.Yu., Petrova T.E.,
ZH.FIZ.KHIM. 46,2954(1972).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

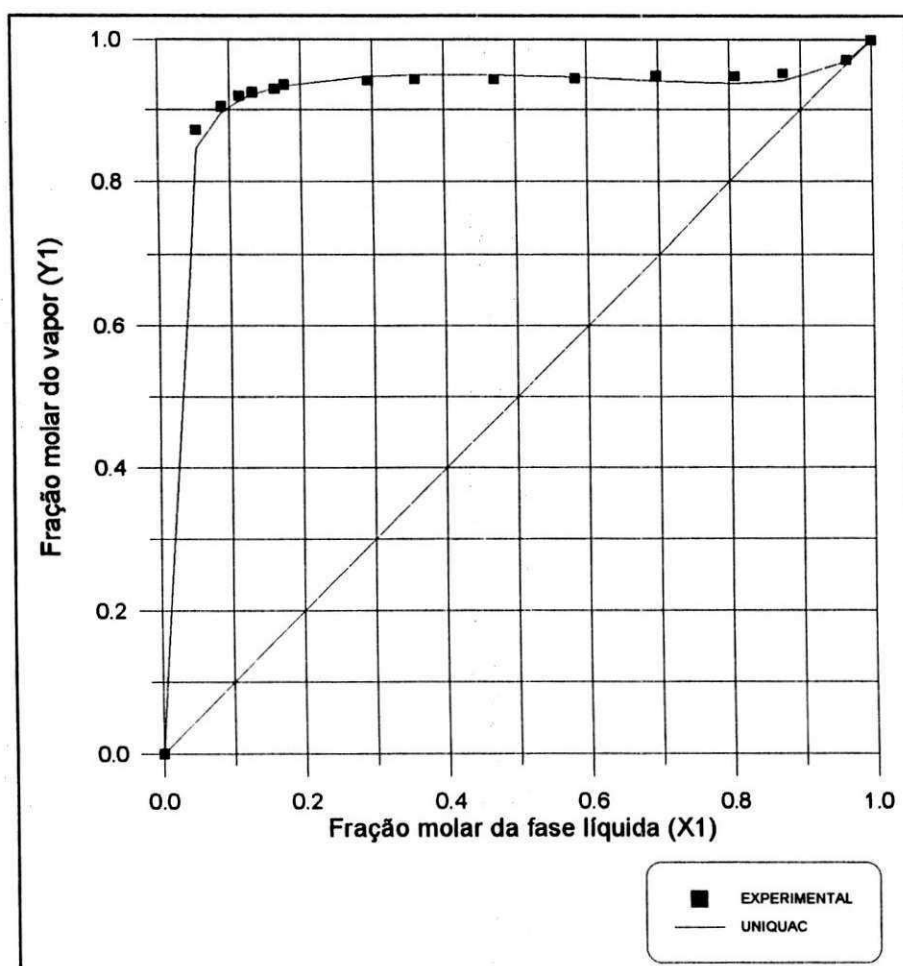


Figura 5.15 Sistema (1) Ciclohexano - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo UNIQAC obtido através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED com as modificações feitas neste trabalho.

$$\tau_{12} = 0.32863$$

$$\tau_{21} = 1.06487$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.85227	1206.470	223.136	7 à 81 C
(2)	7.09551	1537.780	210.390	48 à 153 C

Temperatura = 60 Celsius.

Ref : Geier K., Bittrich H.J.,
Z.PHYS.CHEM. (LEIPZING). 260,705(1979)

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

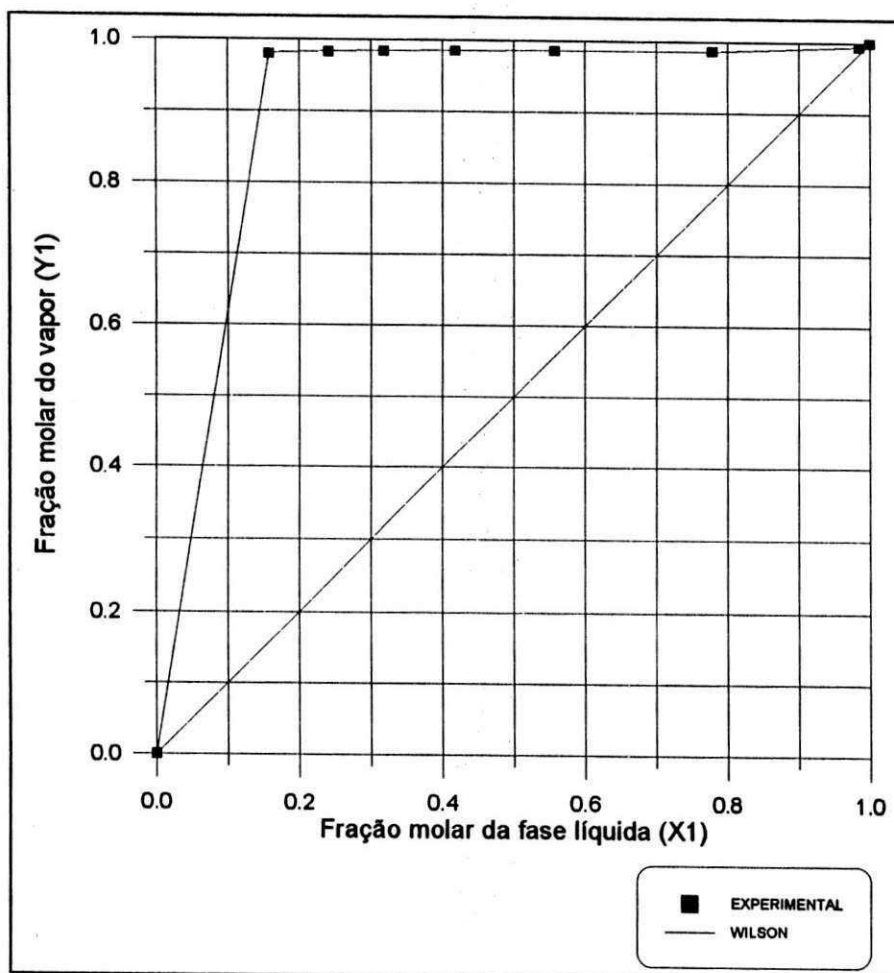


Figura 5.16. Sistema : (1) Ciclopentano - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do modelo UNIFAC original.

$$A_{12} = 0.21955$$

$$A_{21} = 0.07601$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.90300	1132.868	232.375	16 a 50 C
(2)	7.08602	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 40 Celsius.

Ref : Roeder ST.,

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

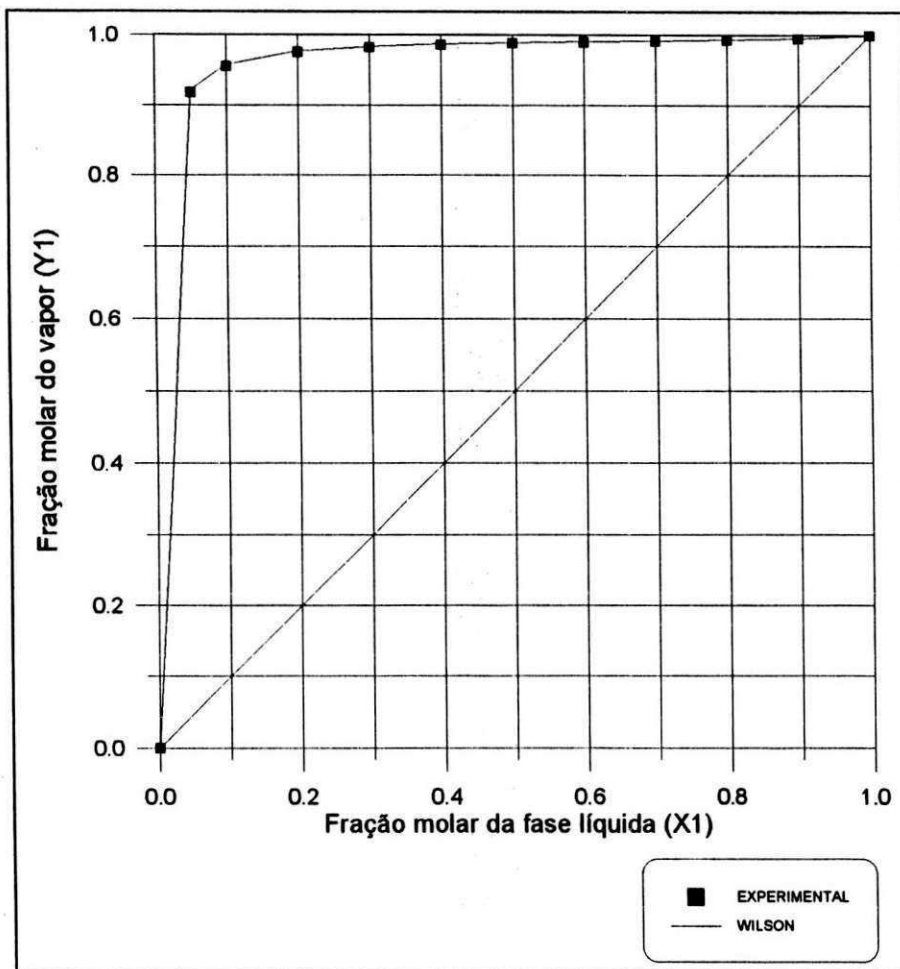


Figura 5.17. Sistema : (1) Isopreno - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do modelo MOSCED original.

$$A_{12} = 0.71904$$

$$A_{21} = 0.20961$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.92587	1091.747	235.860	-16 a 33 C
(2)	7.10980	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 50 Celsius.

Ref : Saraev B.A., Bolkhova L.A., Basner M.E., Pavlov S. YU.,
ZH.FIZ.KHIM. 47,1337(1973).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

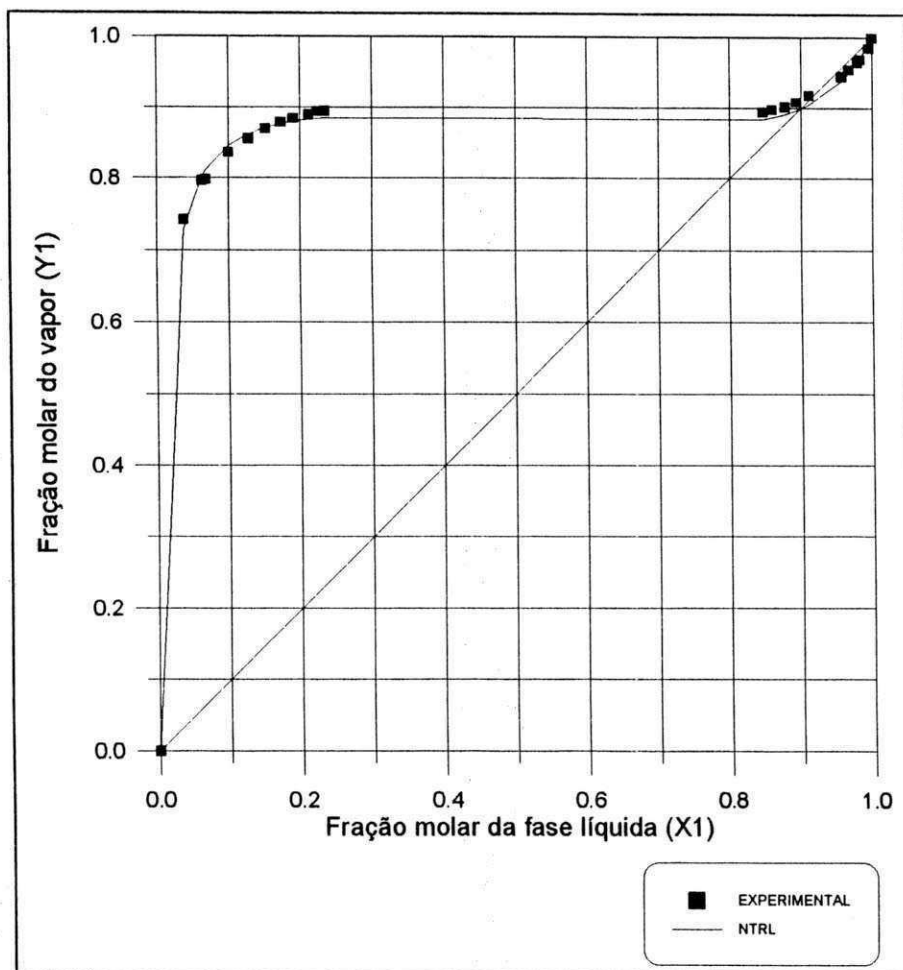


Figura 5.18. Sistema : (1) Heptano - (2) DMF

Parâmetros de interação do NRTL ($\alpha = 0.33$) obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED original.

$$\tau_{12} = 1.83353$$

$$\tau_{21} = 1.43117$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.89386	1264.370	216.640	-3 a 127 C
(2)	7.10850	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 65 Celsius.

Ref : Quitzsch K., Strittmater D., Geiseler G.,
Z. PHYS. CHEM. (LEIPZING) 240,107(1969).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

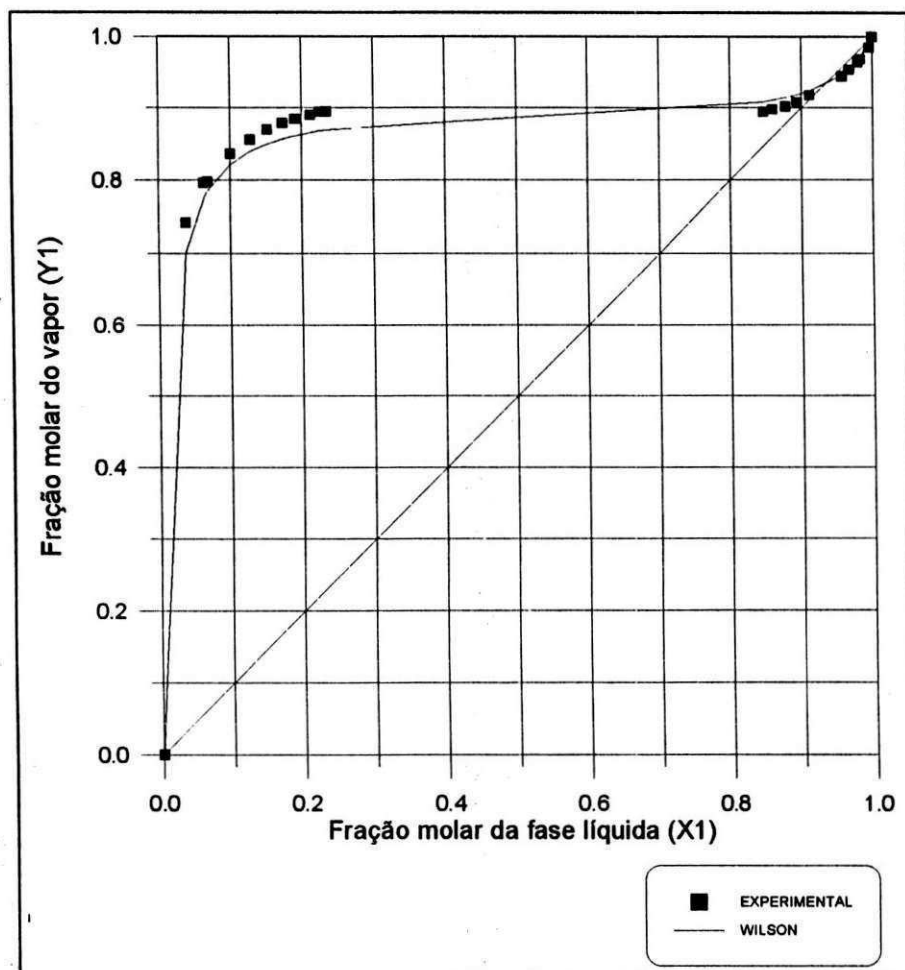


Figura 5.19. Sistema : (1) Heptano - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED de Chen.

$$A_{12} = 0.22602$$

$$A_{21} = 0.13829$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.89386	1264.370	216.640	-3 a 127 C
(2)	7.10850	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 65 Celsius.

Ref : Quitzsch K., Strittmater D., Geiseler G.,
Z.PHYS.CHEM. (LEIPZING) 240,107(1969).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

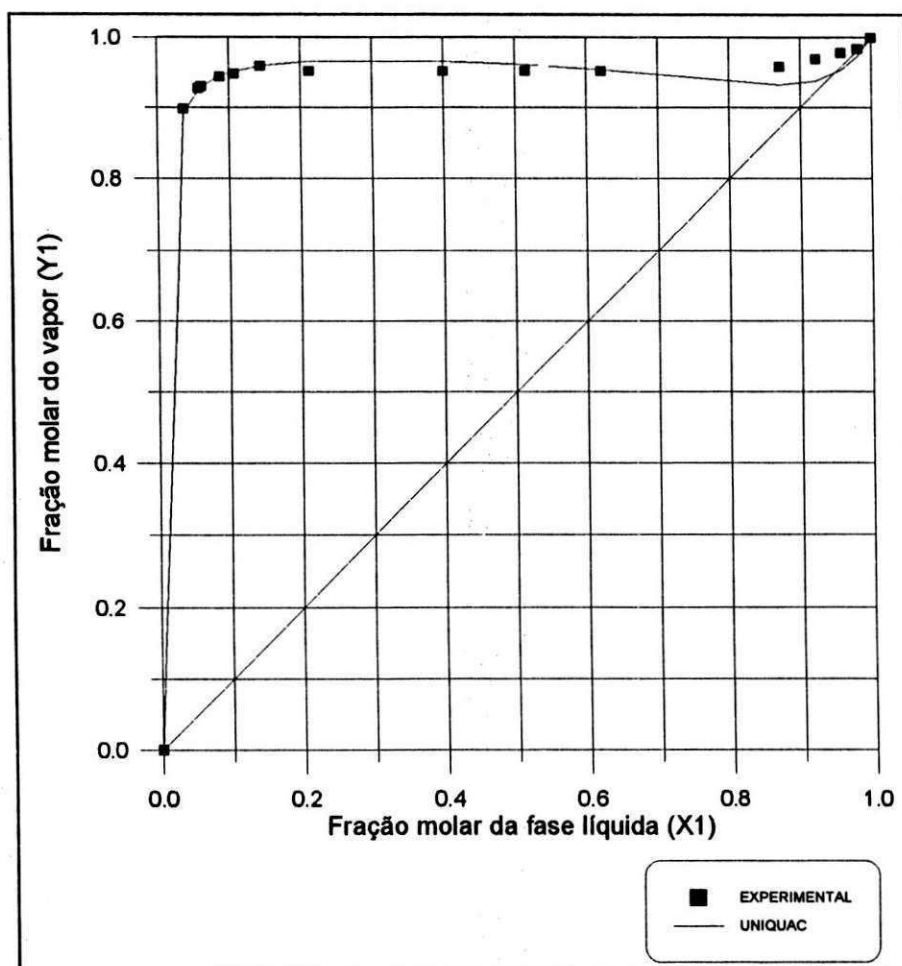


Figura 5.20. Sistema : (1) Hexano - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo UNIQAC obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do modelo MOSCED original.

$$\tau_{12} = 0.24298$$

$$\tau_{21} = 1.08160$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.88163	1171.530	224.366	-25 a 92 C
(2)	7.08541	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 70 Celsius.

Ref : Geier K., Bittrich H.J.,
Z.PHYS.CHEM. (LEIPZING) 260,705(1979).

Pressão total versus Composição

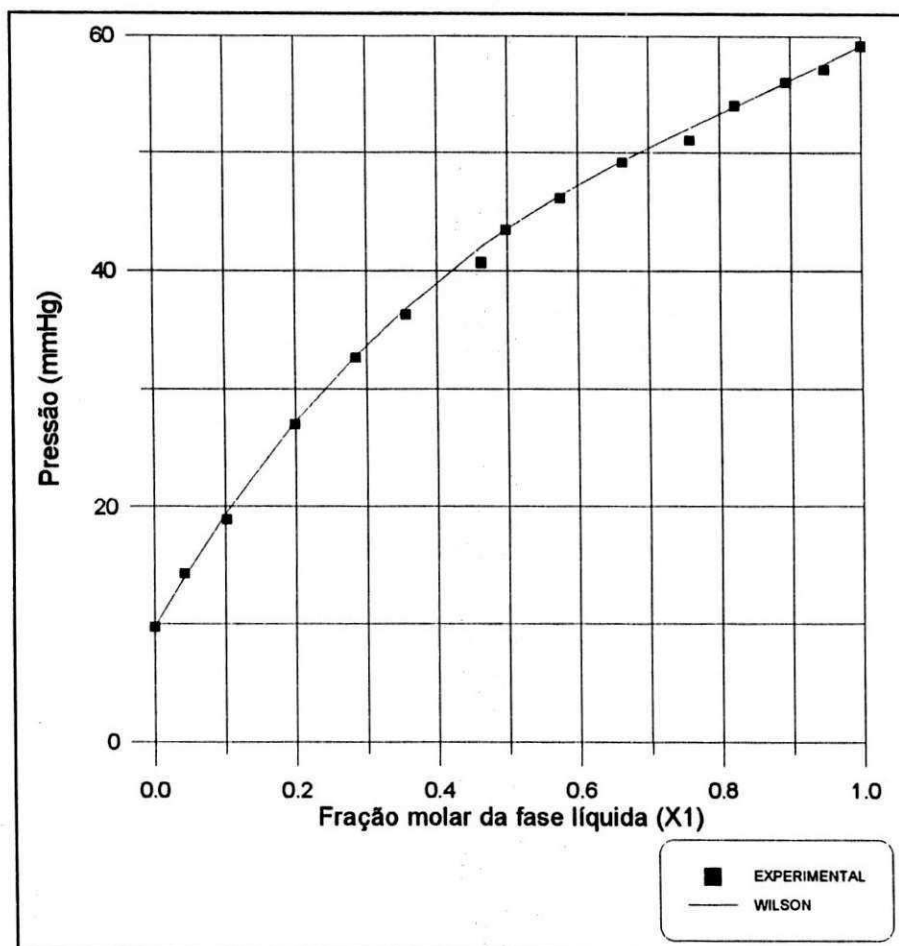


Figura 5.21. Sistema : (1) Tolueno - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do modelo UNIFAC original.

$$A_{12} = 0.98988$$

$$A_{21} = 0.34691$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.95125	1342.310	219.187	-27 a 111 C
(2)	7.13054	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 40 Celsius.

Ref : Dojcansky J., Sakalossova L., Surovy J.,
CHEM. ZVESTI 28,160(1974).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

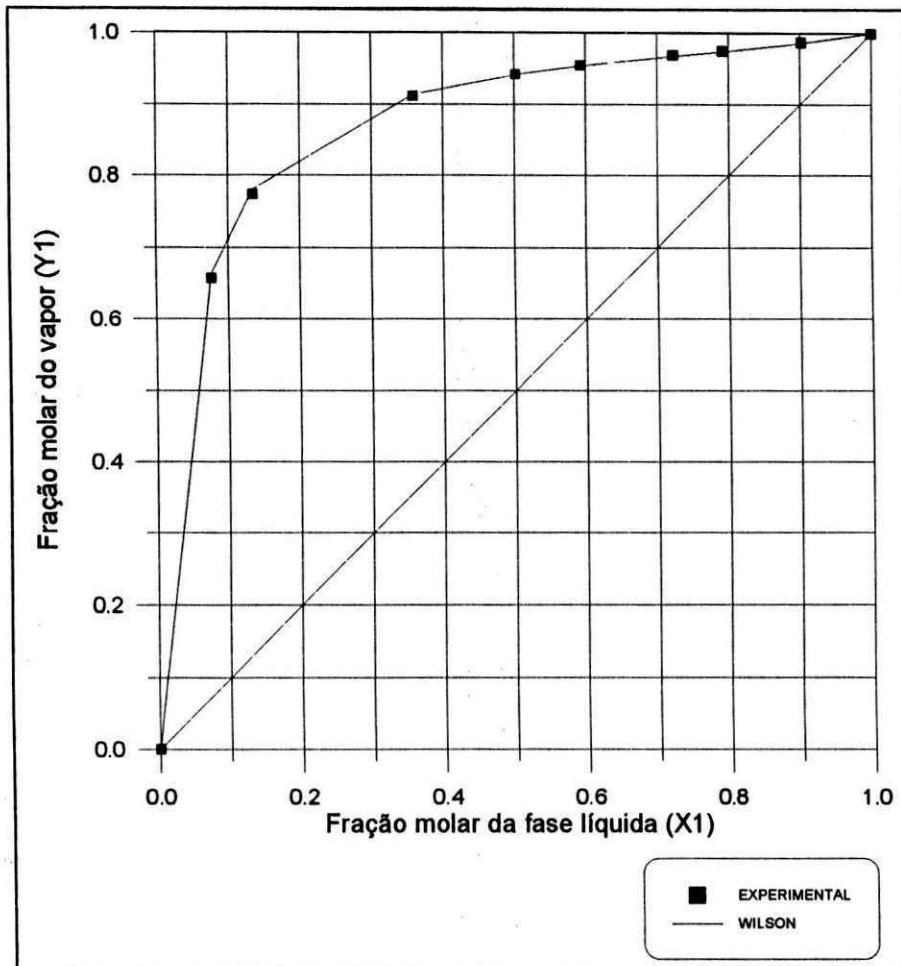


Figura 5.22. Sistema: (1) Benzeno - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED de Chen.

$$A_{12} = 1.13624$$

$$A_{21} = 0.34566$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.87987	1196.760	219.161	8 a 80 C
(2)	7.10850	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 60 Celsius.

Ref : Quitzsch K.,
J.PRAKT.CHEM. 28,69(1965).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

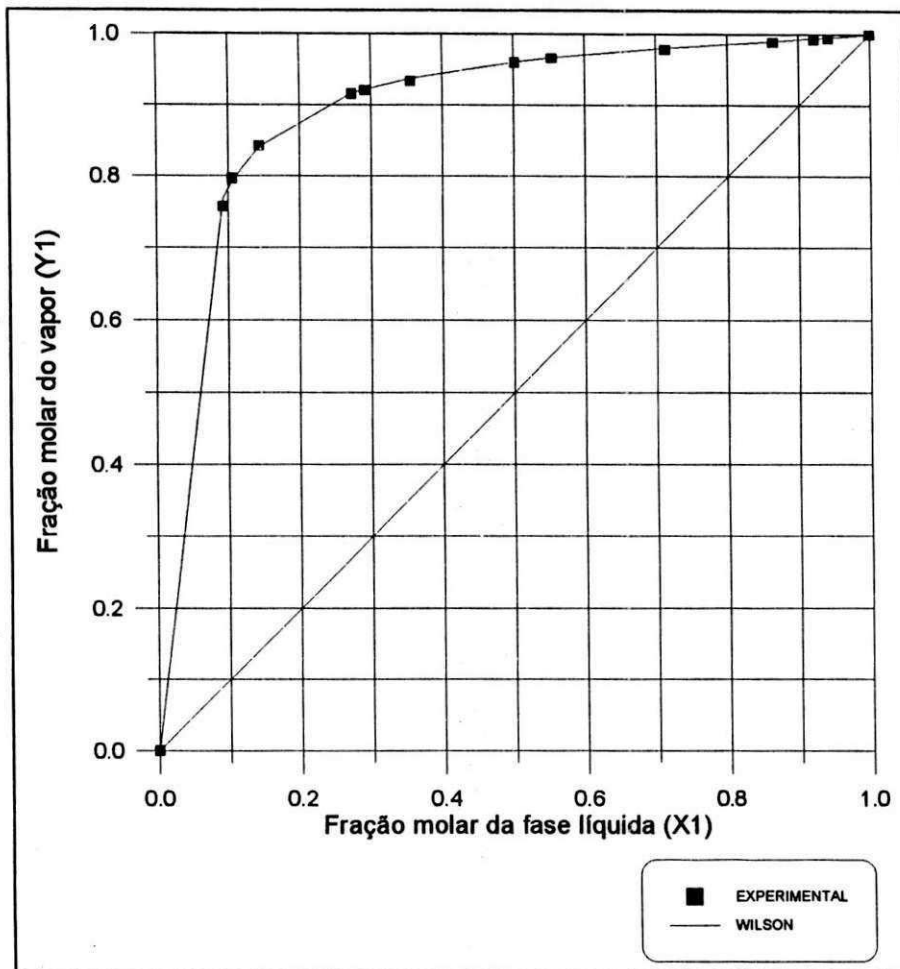


Figura 5.23. Sistema : (1) Benzeno - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do modelo ASOG.

$$A_{12} = 1.09464$$

$$A_{21} = 0.51123$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.87987	1196.760	219.161	8 a 80 C
(2)	7.10850	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 30 Celsius.

Ref : Quitzsch K.,
J.PRAKT.CHEM. 28,69(1965).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

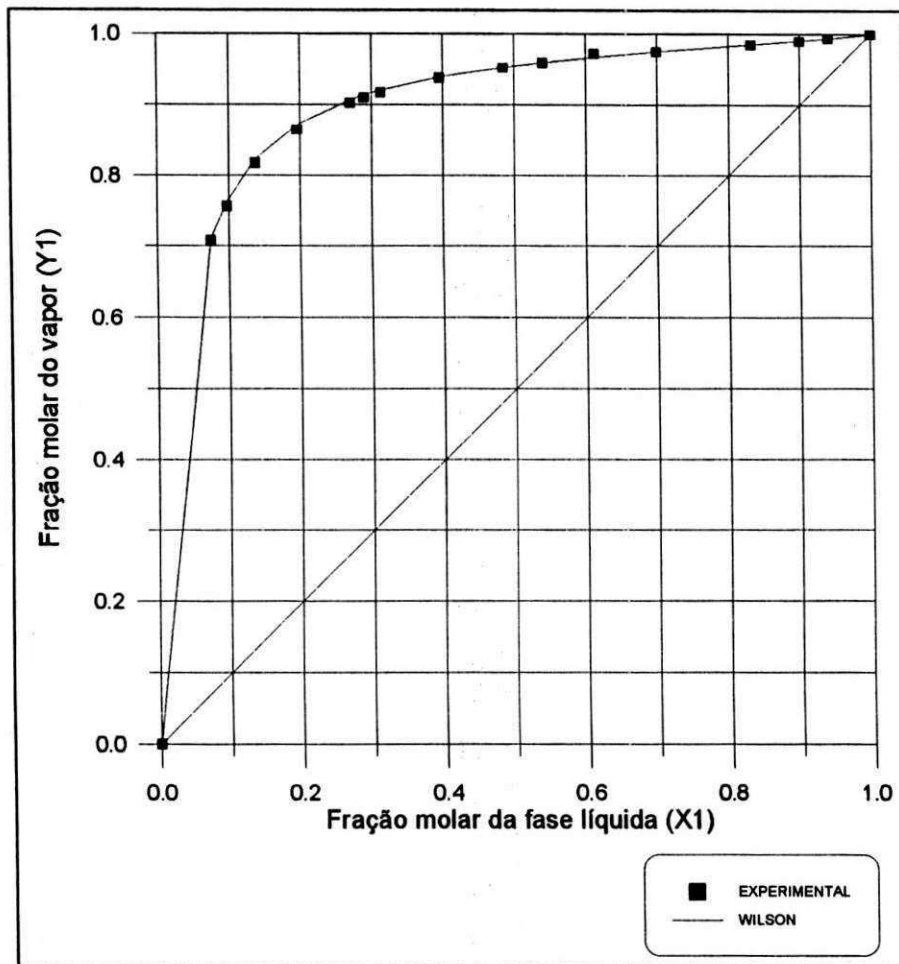


Figura 5.24. Sistema : (1) Benzeno - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED original.

$$A_{12} = 1.05466$$

$$A_{21} = 0.32896$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.87987	1196.760	219.161	8 a 80 C
(2)	7.10850	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 40 Celsius.

Ref : Quitzsch K.,
J.PRAKT.CHEM. 28,69(1975)

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

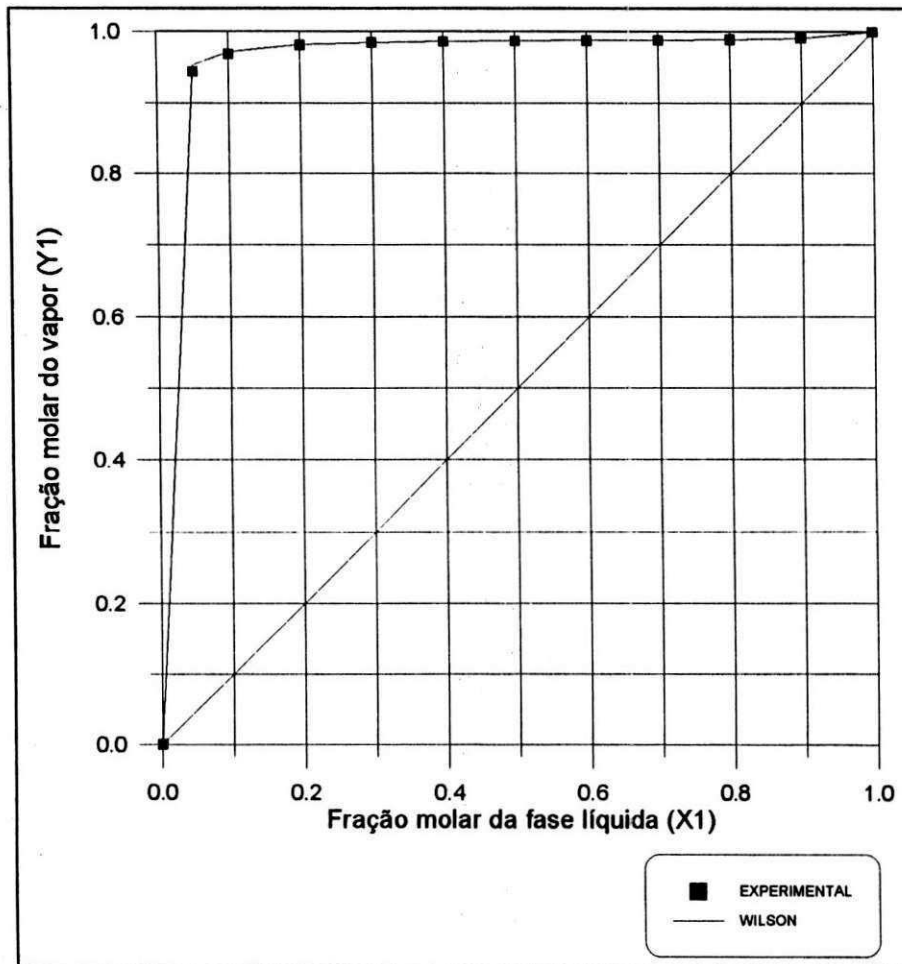


Figura 5.25. Sistema (1) 2-Metil-Buteno-2 - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED com as modificações feitas neste trabalho.

$$A_{12} = 0.34637$$

$$A_{21} = 0.10730$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.92322	1099.075	233.317	2 a 70 C
(2)	7.10980	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 50 Celsius.

Ref : Saraev B.A., Bolkahova L.A., Basner M.E., Pavlov S.YU.,
ZH.FIZ.CHEM. 47,1337(1973).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

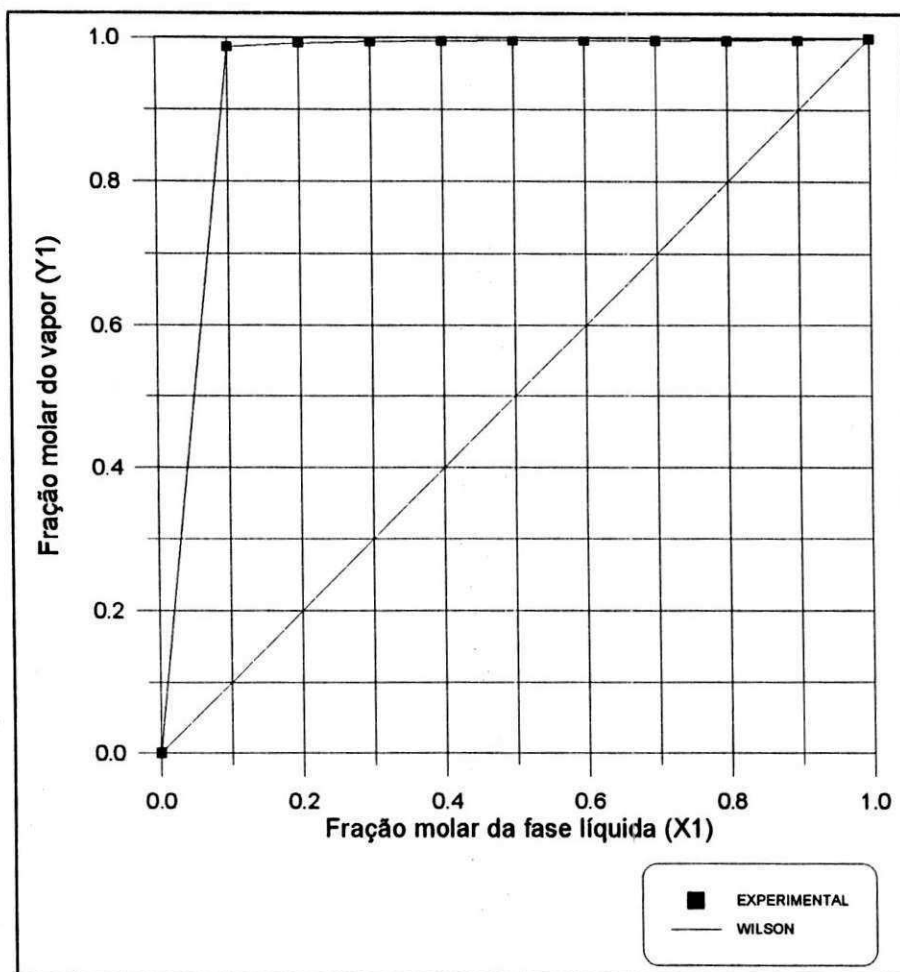


Figura 5.26. Sistema : (1) Buteno-2(Cis) - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED original.

$$A_{12} = 0.62470$$

$$A_{21} = 0.13483$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.86852	960.099	237.000	-73 a 32 C
(2)	7.10980	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 50 Celsius.

Ref : Gorshkov V.A., Karapacheva L.L., Pavlov S.YU., Petrova T.E.,
ZH.FIZ.KHIM. 46,2954(1972).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

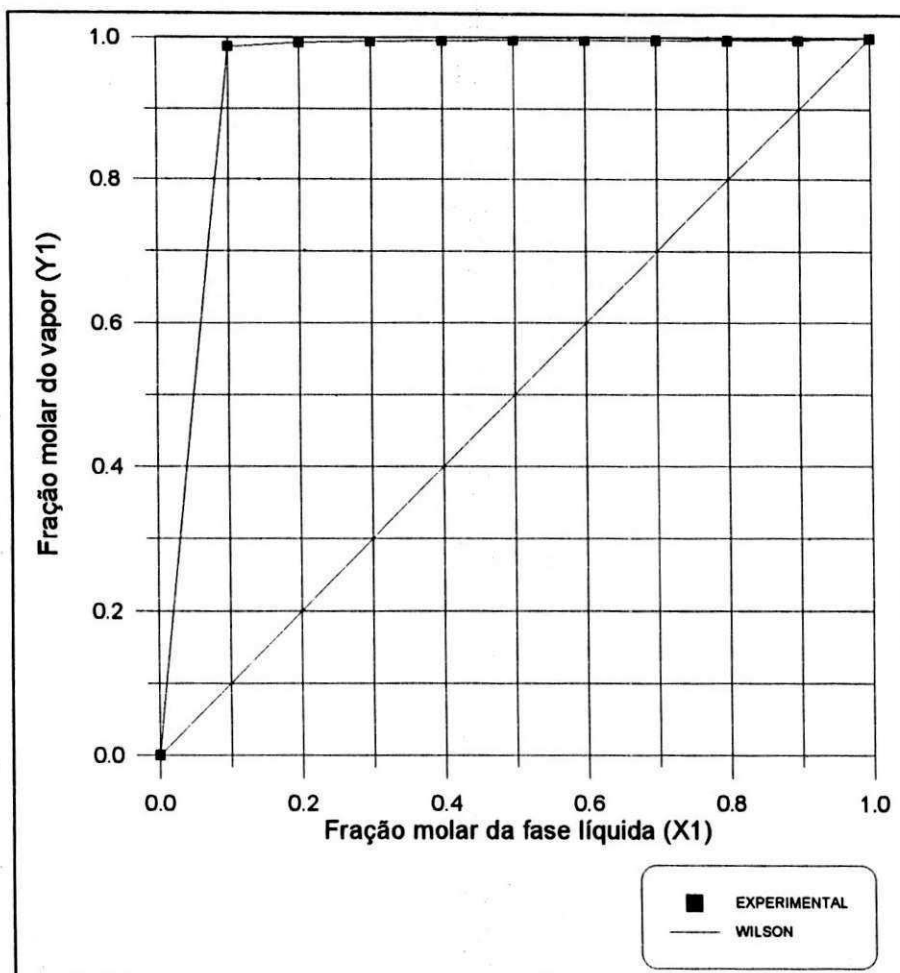


Figura 5.27. Sistema : (1) Buteno-2 (Cis) - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED de Chen, com as modificações feitas neste trabalho.

$$A_{12} = 0.58829$$

$$A_{21} = 0.13511$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.86954	960.099	237.000	-73 a 32 C
(2)	7.10980	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 50 Celsius.

Ref : Gorshkov V.A., Karapacheva L.L., Pavlov S.YU., Petrova T.E.,
ZH.FIZ.KHIM. 46,2954(1972).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

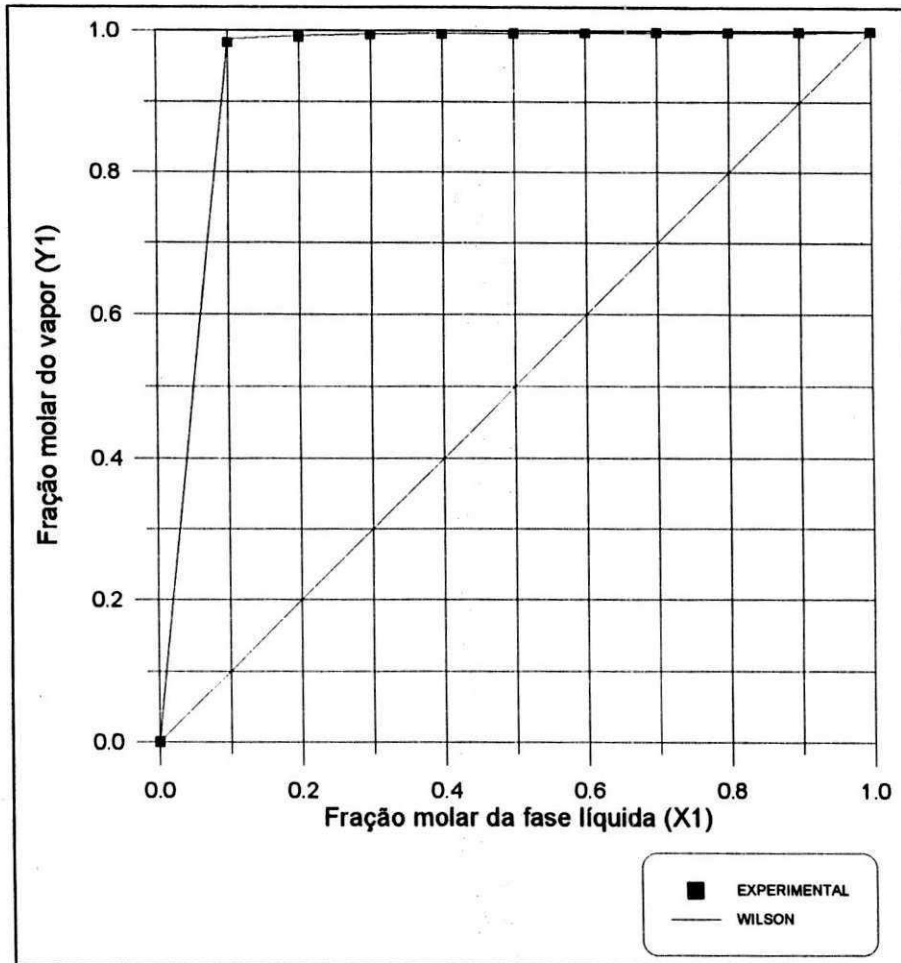


Figura 5.28. Sistema : (1) 1,3 Butadieno - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson, obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED original.

$$A_{12} = 0.74167$$

$$A_{21} = 0.17459$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.85695	933.586	239.511	-75 a -2 C
(2)	7.10980	1537.780	210.390	48 a 48 C

Temperatura = 50 Celsius.

Ref : Gorshkov V.A., Karapacheva L.L., Pavlov S.YU., Petrova T.E.,
ZH.FIZ.KHIM. 46,2954(1972).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

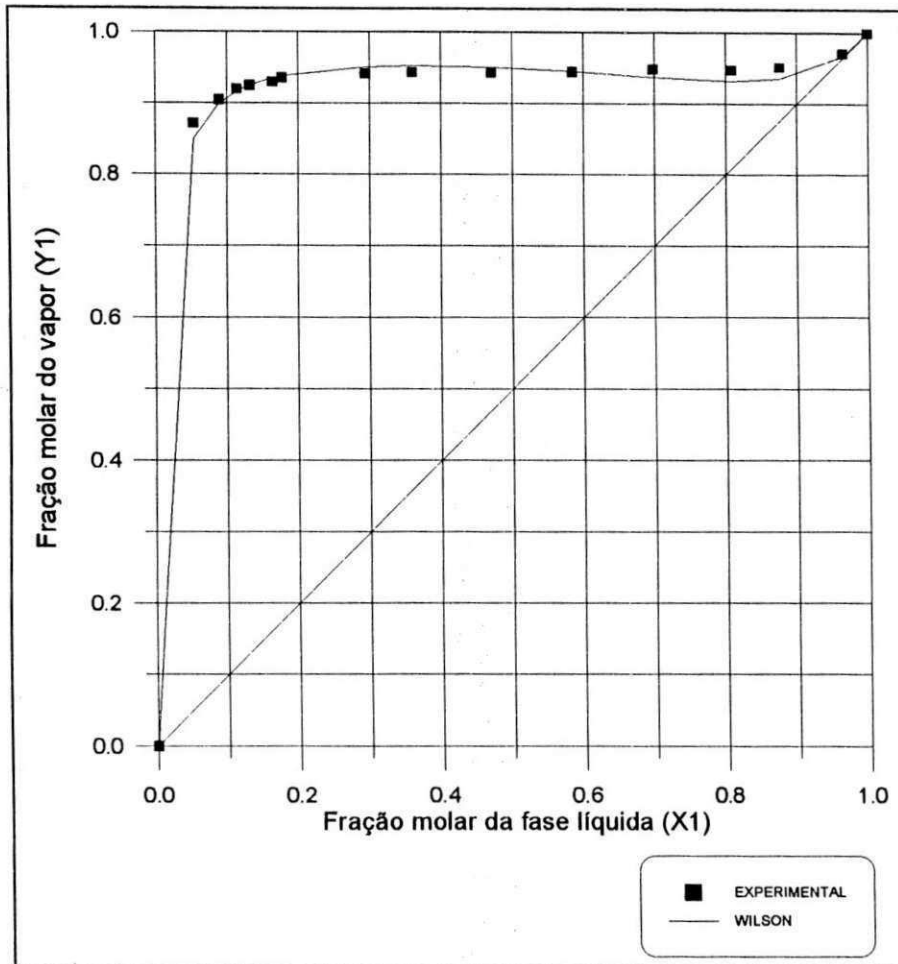


Figura 5.29. Sistema : (1) Ciclohexano - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Margules obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED original.

$$A_{12} = 2.01833$$

$$A_{21} = 2.90230$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.85227	1206.470	223.136	7 a 81 C
(2)	7.09551	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 60 Celsius.

Ref : Geier K., Bittrich H.J.,
Z. PHYS. CHEM. (LEIPZING) 260,705(1979).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

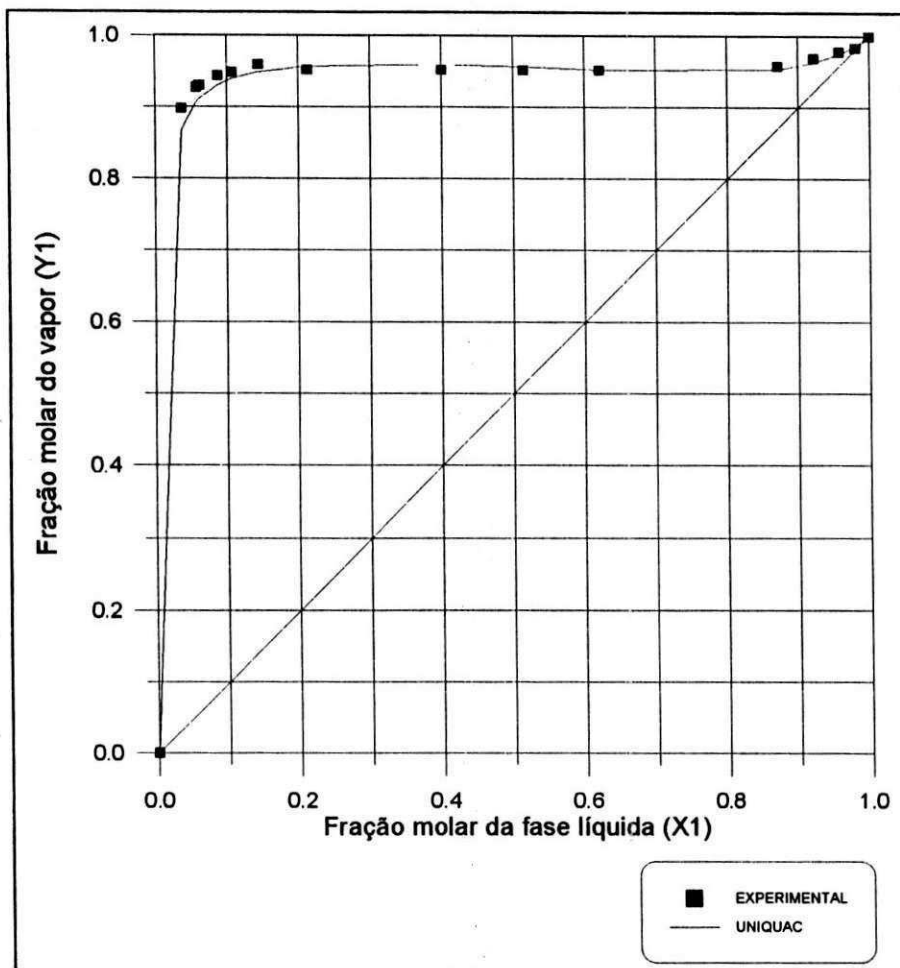


Figura 5.30. Sistema : (1) Hexano - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo UNIQAC obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED com as modificações feitas neste trabalho.

$$\tau_{12} = 0.34653$$

$$\tau_{21} = 1.03478$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.88163	1171.530	224.366	-25 a 92 C
(2)	7.08541	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 70 Celsius.

Ref : Geier K., Bittrich H.J.,
Z. PHYS. CHEM. (LIEPZIG) 260, 705 (1979).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

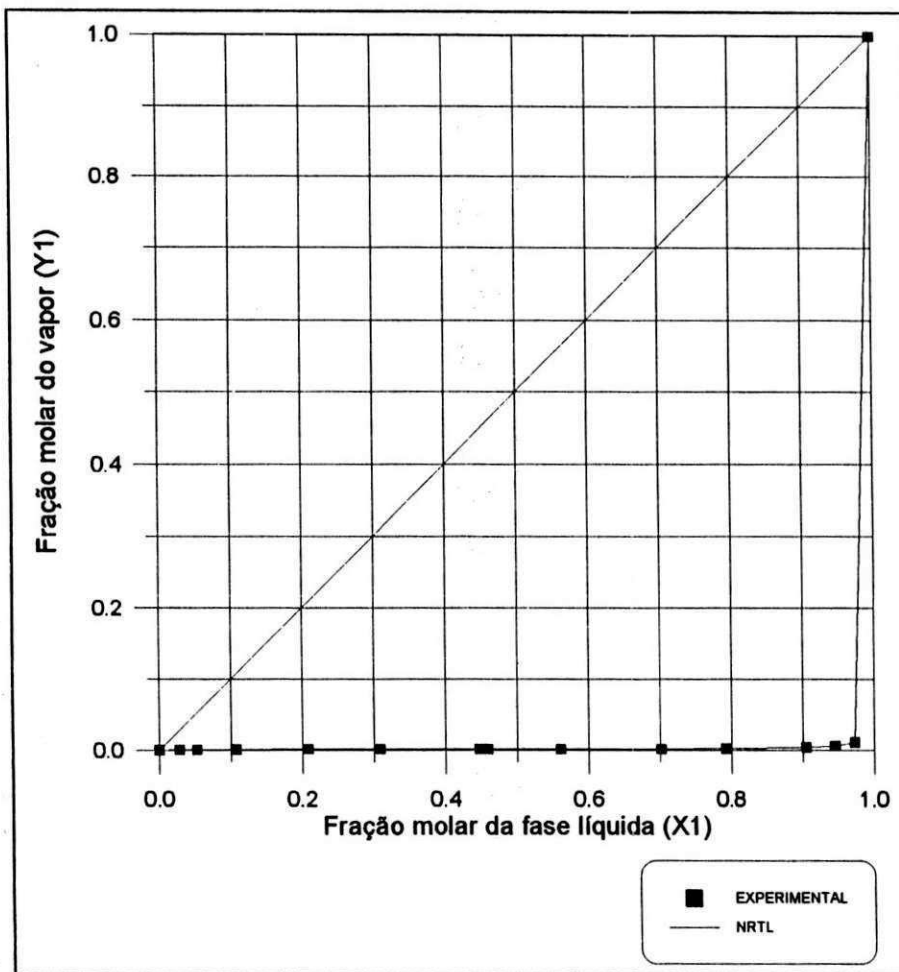


Figura 5.31. Sistema: (1) DMF - (2) Buteno-1

Parâmetros de interação do NRTL ($\alpha=0.4$) obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED original.

$$\tau_{12} = 0.73148$$

$$\tau_{21} = 2.35305$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.86762	955.450	243.000	-10 a 80 C
(2)	7.10980	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 20 Celsius.

Ref : W. Vicent Wilding, Loren C. Wilson And Grant M. Wilson.,
AIChE SYMPOSIUM SERIES, No. 256, 83, 80 (1987).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

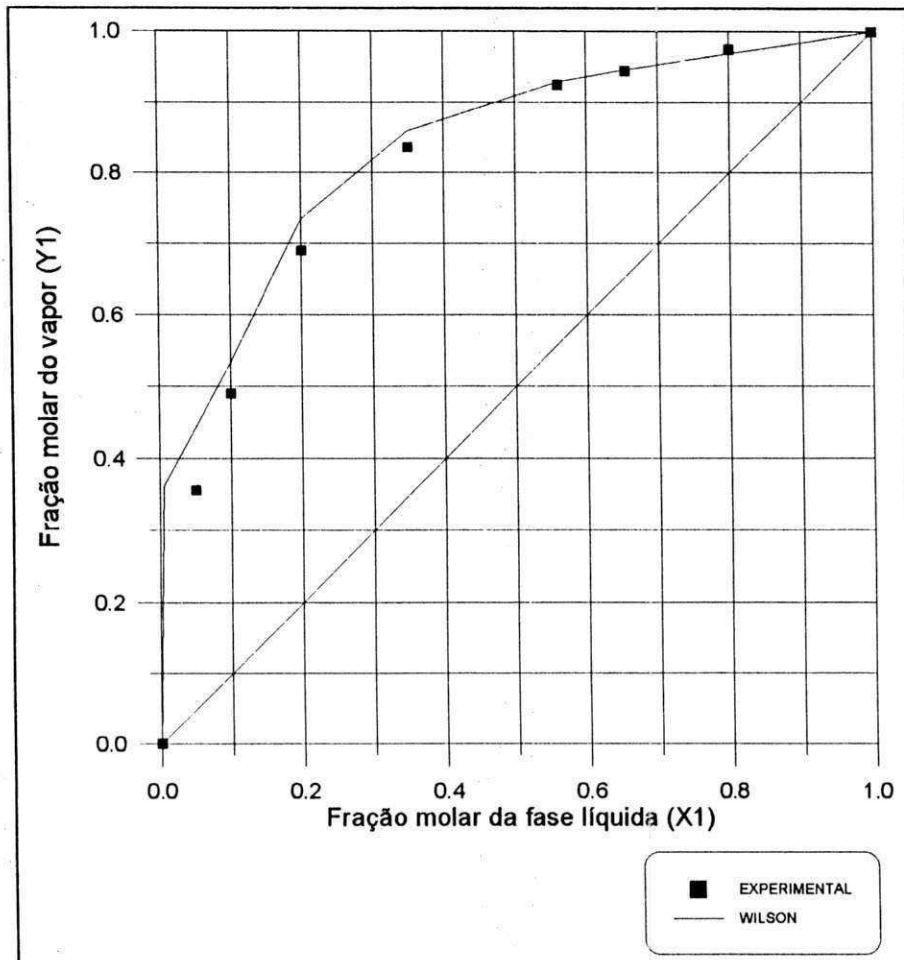


Figura 5.32. Sistema : (1) Benzeno - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED original.

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.87987	1196.760	219.161	8 a 80 C
(2)	7.10850	1537.780	210.390	48 a 153 C

Pressão = 760 (mmHg)

Ref : Delzene A.,
CHEM. ENG. SCI. 2, 220, (1953).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

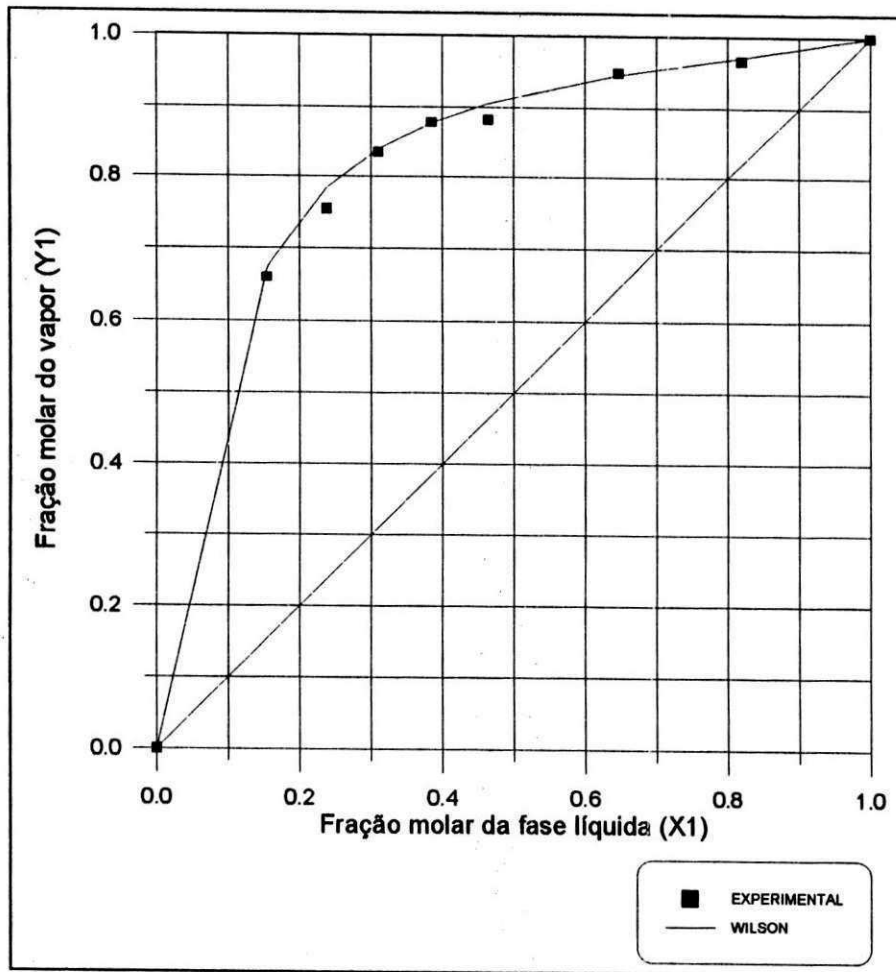


Figura 5.33. Sistema : (1) Benzeno - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do UNIFAC original.

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.87987	1196.760	219.161	8 a 80 C
(2)	7.10850	1537.780	210.390	48 a 153 C

Pressão = 760 (mmHg)

Ref : Zaretsky M.I., Kogan V.B., Kononov N.F., Podolyak V.G.,
ZH. PRIKL. KHIM. (LENIGRAD) 44, 579, (1971).

Diagrama de equilíbrio (X/Y)

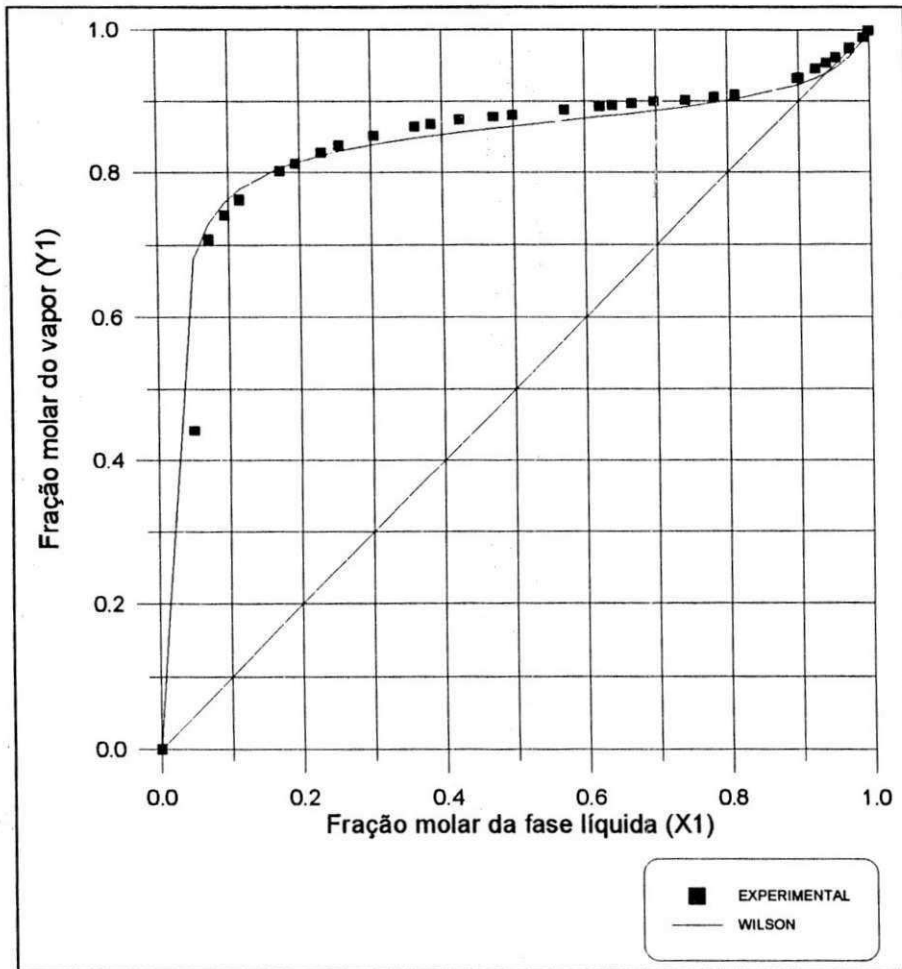


Figura 5.34. Sistema : (1) Heptano - (2) DMF

Parâmetros de interação do modelo de Wilson ($CC = 0.8$), obtidos através de coeficientes de atividade à diluição infinita do MOSCED de Chen modificado.

$$A_{12} = 0.13219$$

$$A_{21} = 0.10569$$

	Constantes de Antoine			Temperatura
	A	B	C	
(1)	6.89386	1264.370	216.640	-8 a 127 C
(2)	7.10850	1537.780	210.390	48 a 153 C

Temperatura = 85 Celsius.

Ref : Quitzsch K., Strittmater D., Geiseler G.
Z. PHYS. CHEM. (LEIPZIG) 240, 107 (1969).

6. Conclusão

Os parâmetros de interação binários de modelos termodinâmicos, para cálculo de equilíbrio de fases, são obtidos tradicionalmente, através de uma grande quantidade de dados experimentais em concentrações finitas. Entretanto, estes parâmetros não produzem bons resultados quando existem componentes no sistema em faixas de diluição infinita. Nestes casos, são extremamente importantes informações experimentais de coeficientes de atividade à diluição infinita dos componentes do sistema que estejam nestas faixas.

Existem muitos sistemas químicos de interesse industrial para os quais, estes coeficientes não podem ser obtidos experimentalmente, devido às limitações das técnicas existentes. Nestes casos, a literatura fornece uma série de modelos preditivos para cálculo de coeficientes de atividade que podem ser usados com grande sucesso.

Neste trabalho, mostramos que é possível obter-se parâmetros de interação binários de modelos termodinâmicos, a partir de predições feitas com modelos de contribuição de

grupos (ASOG e UNIFAC), e modelos que dependem apenas de propriedades da substância pura (MOSCED).

A qualidade dos parâmetros de interação binários, foram testada na obtenção de ELV de sistemas formados por hidrocarbonetos em solventes: acetonitrila e dimetilformamida.

Os resultados foram extremamente satisfatórios. Como pode ser notado nas **figuras 5.1 a 5.33**, a concordância entre os valores experimentais e preditos com estes parâmetros foi excelente.

Uma outra grande vantagem dos coeficientes de atividade para gerar parâmetros de interação é a necessidade apenas de um par de gamas infinitos, obtidos nos extremos de diluição. Estes parâmetros, embora obtidos a partir de gamas infinitos, podem ser usados com segurança para o cálculo do ELV em toda faixa de concentração.

Bibliografias:

- 01 Wilson, G. M., J. Am. Chem. Soc., 86, 127 (1964).
- 02 Renon, H. and Prausnitz, J. M., AIChE J., 14, 135 (1968).
- 03 Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M., AIChE J. 21, 116 (1975).
- 04 Scatchard, G., Chem. Rev., 8, 321 (1931)
- 05 Hildebrand, J. H.; Scott, R. L., Regular Solutions, Prentice Hall, New Jersey (1962).
- 06 Wilson, G. M. and Deal, D. H. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1, 20 (1962).
- 07 Deer, E. L.; Deal, C. H., Ind. Chem. Eng. Symp. Ser. NUM 32, 3, 40 (1969).
- 08 Fredenslund, A; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M. AIChE J. 21, 1086 (1975).
- 09 Fredenslund, A.; Gmehlings, J.; Michelsen, M.; Rasmussen, P.; Prausnitz, J. M., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 10, 572 (1977).
- 10 Eckert, C. A., B. Newman, G. Nicolaidis, and t. Long, AIChE J., 27(1), 33 (1981).
- 11 Schreiber, L. B. and Eckert, C., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 10, 572 (1971).
- 12 Nicolaidis, G. L. and Eckert, C., Ind. Eng. Chem. Fundam. 17, 331 (1978).
- 13 Palmer, D. A., Handbook of Applied Thermodynamics, CRC Press: Boca Raton, Florida (1987).
- 14 Thomas, E. R., Measurement, Prediction and Application of Limiting Activity coefficients, Ph.D. Thesis, University of Illinois, Urbana, Illinois, (1980).
- 15 Thomas, E. R., Newman, B. A., Long, T. C., Wood, D. A., Eckert, C. A., J. Chem. Eng. Data, 27, 399 (1982a).
- 16 Thomas, E. R., Newman, B. A., Nicolaidis, G. L., Eckert, C. A., J. Chem. Eng. Data, 27, 233 (1982b).
- 17 Hussan, A., Carr. P. W., Anal. Chem., 57, 793 (1985).
- 18 Scott, L. S., Fluid Phase Equil., 26, 149 (1986).

- 19 Park, J. H., Carr, P. W., Anal. Chem., 59, 2596 (1987).
- 20 Gatreux, M. F., and J. Coates, AIChE J., 1, 496 (1955).
- 21 Alessi, P., I. Kikic, C. Nonino, and M. O. Visalberghl, J. Chem. Eng. Data, 27, 448 (1982).
- 22 Potter, P., C. Deal, and F. Stross, J. Am. Chem. Soc., 78, 2999 (1956).
- 23 Long, T. C., Ph.D. Dissertation, Urbana: University of Illinois (1980).
- 24 Newman, B., Ph.D. Dissertation, Urbana: University of Illinois (1977).
- 25 Hildebrand, J. H. and S. E. Wood, J. Chem. Phys., 1, 817 (1933).
- 26 Van Laar, J. J., Z. Physik. Chem., Vol. 72, 723 (1910).
- 27 Margules, M., Sitzungberichte der math. naturw., Klasse der Kaiserlichen Academie der Wissenschaften (Vienna), Vol. 104, 1243 (1895).
- 28 Pierrotti, G. J., C. H. Deal, and E. L. Derr, Ind. Eng. Chem., 51, 95 (1959).
- 29 Kojima, K. and K. Tochigi: "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by ASOG Method," Kodansha-Elsevier (1979).
- 30 Fredenslund, A., Gmehling J., Rasmussen, P., and Prausnitz, J. M.: Vapor-liquid Equilibria using UNIFAC, Elsevier, Amsterdam (1977).
- 31 Thomas, E. R. and C. A. Eckert, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 23(2), 194 (1984).
- 32 Chen, Wen-Teh, Measurement and Prediction of Limiting Activity Coefficients, Ph.D. Thesis, University of Illinois, Urbana, Illinois, (1986).
- 33 Langmuir, I., The Distribution and Orientation of Molecules, Third Colloid Symposium Monography, The Chemical Catalog Company, Inc., New York (1925).
- 34 Flory, P. J., J. Chem. Phys., 9, 660 (1941).
- 35 Flory, P. J., J. Chem. Phys., 10, 51 (1942).
- 36 Flory, P. J., J. Chem. Phys., 12, 425 (1944).

- 37 Staverman, A. J., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69, 163 (1950).
- 38 Tochigi, K., Tiegs, D., Gmehling, J., Kojima, K. Determination of New ASOG Parameters. *J. Chem. Eng. Japan.*, 23, 453 (1990).
- 39 K. Tochigi, B. C. Y. Lu., K. Ochi., and K. Kojima., *AIChE J.*, 27, 1022 (1981).
- 40 Tochigi, K., Hiraga, M., and Kojima, K., *J. Chem. Eng. Japan*, 13, 159 (1980).
- 41 Ochi, K., S. Hiraba, and K. Kojima, *J. Chem. Eng. Japan*, 15, 59 (1982).
- 42 F. A., Ashraf and J. H. Vera. A Simplified Group Method Analysis, *Fluid Phase Equil.*, 4, 211 (1980).
- 43 Bondi, A., *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*, Wiley, New York (1968).
- 44 Gmehling, J., Rasmussen, P., and Fredenslund, Aa. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 21, 118 (1982).
- 45 Macedo E. A., Weidlich, U., Gmehling, J., Rasmussen, P., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 22, 676 (1983).
- 46 Tiegs, D., Rasmussen, P., Gmehling, J., Fredenslund, Aa., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 159 (1987).
- 47 Hansen, H. K., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., Schiller, M., Gmehling, J., Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2352 (1991).
- 48 Skjold-Jorgensen, S., Rasmussen, P., and Fredenslund, Aa., On The Temperature Dependence of The UNIQUAC/UNIFAC Models, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 2389 (1980).
- 49 Magnussen, T., Rasmussen, P. and Fredenslund, Aa., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 20, 331 (1981).
- 50 Kikic, I., Allesì, P., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., *Can. J. Chem. Eng.*, 58, 253 (1980).
- 51 J. C. Bastos, M. E. Soares, and A. G. Medina. Infinite Dilution Activity Coefficients Predicted by UNIFAC Group Contribution., *Ind. Eng. Chem, Res.*, 27, 1269 (1988).

- 52 Larsen, B. L., Rasmussen, P., Fredensund, Aa., A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for the Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 2274 (1987).
- 53 Weidlich, U., Gmehling, J., A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 372 (1987).
- 54 Bruin, S., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9, 305 (1970).
- 55 Kehiaian H. V., Group Contribution Methods for Liquid Mixtures: A Critical Review, *Fluid Phase Equilibria.*, 13, 243 (1983).
- 56 Fredenslund, Aa., Rasmusen, P., From UNIFAC To SUPERFAC - and back?., *Fluid Phase Equilibria.*, 24, 115 (1985).
- 57 Nagata I., J. Koyabu., Phase Equilibriums by Effective UNIFAC Group Contribution Method, *Thermochim. Acta* 48, 187 (1981).
- 58 Sheller, W. A., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4, 459 (1965).
- 59 Ratcliff, G. A. and Chao, K. C., *Can. J. Chem. Eng.*, 47, 148 (1969).
- 60 Nguyen T. H., Ratcliff, G. A., Prediction of Heats of Mixing of liquid Mixtures by an Analitical Group Solution Model., *Can. J. Chem. Eng.*, 52, 641 (1974).
- 61 Abusleme, J. A., J. H. Vera, The Quasiquimical Group Solution Theory for Organic Mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 22, 123 (1985).
- 62 Nitta, T., Turek, E. A., Greenkorn, R. A., and Chao, K. C., *AIChE J.*, 23(2), 144 (1977).
- 63 Guggenheim, E. A., *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford (1952).
- 64 Nalder, J. A., Mead, R., *Comput. J.*, 7, 308 (1965).
- 65 Rizzi, H. and J. F. K., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 20, 204 (1981).
- 66 Zarkarian, J., Anderson, F., Boyd, J., Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 18, 657 (1979).
- 67 Alessi, P., Kikic, I., Fredenslund, Aa., Rasmussen, P., *Can. J. Chem. Eng.*, 60, 300 (1982).

- 68 Schmelzer, V. J., Z. Phys. Chemie Leipzig., 269 (1988)4
S. 671-688.
- 69 Blanks, R. F., and Prausnitz, J. M., Ind. Eng. Chem.
Fundam. 3, 1 (1964).
- 70 Ronc, M. and Ratcliff, G. A., Can. J. Chem. Eng., 49, 825
(1971).
- 71 Helpinstill, J. G. and M. Van Winkle, Ind. Eng. Chem.
Process. Des. dev., 7(2), 213 (1986).
- 72 Weimer, R. F., Prausnitz, J. M., Hydrocarbon Process.
Petrol. Refiner, 44, 237 (1965).
- 73 Karger, B. L., L. R. Snyder, C. Eon., Anal. Chem., 50(14),
2126 (1978).
- 74 Bondi, A. and D. J. Simkim, J. Chem Phys., 25, 1073
(1942).
- 75 Anderson, R., Ph.D. Dissertation, Berkeley: University of
California (1961).
- 76 Tassios, D., AIChE J., 17(6), 1367 (1971).
- 77 Tiegs, D., Gmehling, J., Medina, A., Soares, B., Bastos,
J., Alessi, P., Kikic, I.: Activity Coefficients at
Infinite Dilution, Dechema Chemistry Data Series, Vol.
IX, 2 Bände, Frankfurt/M. 1986.
- 78 Thekla, E., Gerd, H., and Hans, J. B., Chem. Techn., 38,
252 (1986).
- 79 Endler, I., Hradtzky, G., and Hans, J. B., J. Prakt.
Chem., 48, 4 (1985).
- 80 Soave, G. Improvement of the Van der Waals Equation of
State., Chem. Eng. Sci., 39, 357 (1984).
- 81 Peng, D. -Y., and Robinson, D. B., A New Two-Constant
Equation of State., Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59
(1976).
- 82 Redlich, O., Kwong, N. S. On The Thermodynamics of
Solutions., Chem. Rev., 44, 233 (1949).

APÊNDICE A

Tabelas comparativas de coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com modelo de contribuição de grupos.

Abreviações:

MeCN = Acetonitrila

DMF = Dimetilformamida

MET = Metil

DIMET = Dimetil

PENTAN = Pentano

1,3 BUTADIEN = 1,3 Butadieno

1,3 PENTADIEN = 1,3 Pentadieno

UNIF1 = Modelo UNIFAC original

UNIF2 = Modelo UNIFAC de Kikic

UNIF3 = Modelo UNIFAC de Larsen

Tabela A.1

Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila.

$$\text{Desvio Médio} = \left(\frac{100}{N} \right) \sum_i^N \left(\frac{\gamma_{cal}^{\infty} - \gamma_{exp}^{\infty}}{\gamma_{exp}^{\infty}} \right)$$



TABELA A.1

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	ASOG	ERRO	UNIF1	ERRO	UNIF2	ERRO	UNIF3	ERRO
PROPANO/MeCN	300,00	8,00	5,45	-31,88	7,92	-1,00	7,89	-1,38	7,49	-6,38
BUTANO/MeCN	298,00	14,80	9,22	-37,70	11,98	-19,05	12,65	-14,53	11,99	-18,99
BUTANO/MeCN	338,00	12,40	7,52	-39,35	10,55	-14,92	11,04	-10,97	7,24	-41,61
PENTANO/MeCN	298,00	20,09	14,55	-27,58	17,23	-14,24	19,95	-0,70	18,44	-8,21
PENTANO/MeCN	298,00	21,40	14,55	-32,01	17,23	-19,49	19,95	-6,78	18,44	-13,83
PENTANO/MeCN	298,00	17,10	14,55	-14,91	17,23	0,76	19,95	16,67	18,44	7,84
PENTANO/MeCN	308,00	18,80	13,69	-27,18	16,57	-11,86	19,13	1,76	15,65	-16,76
PENTANO/MeCN	318,20	17,28	12,80	-25,93	15,94	-7,75	18,36	6,25	13,41	-22,40
PENTANO/MeCN	273,20	27,29	15,50	-43,20	19,45	-28,73	22,24	-18,50	29,10	6,63
PENTANO/MeCN	318,15	15,40	12,85	-16,56	15,94	3,51	18,36	19,22	13,41	-12,92
PENTANO/MeCN	328,20	15,42	12,05	-21,85	15,35	-0,45	17,64	14,40	11,39	-26,13
PENTANO/MeCN	273,15	27,30	15,50	-43,22	19,45	-28,75	22,24	-18,53	29,10	6,59
PENTANO/MeCN	318,20	16,60	12,80	-22,89	15,94	-3,98	18,36	10,60	13,41	-19,22
PENTANO/MeCN	323,20	15,80	12,45	-21,20	15,64	-1,01	17,99	13,86	12,45	-21,20
PENTANO/MeCN	363,30	9,00	9,55	6,11	13,52	50,22	15,41	71,22	7,36	-18,22
PENTANO/MeCN	308,15	17,30	13,69	-20,87	16,57	-4,22	19,13	10,58	15,65	-9,54
PENTANO/MeCN	273,20	27,30	15,50	-43,22	19,45	-28,75	22,24	-18,53	29,10	6,59
PENTANO/MeCN	298,20	20,40	14,55	-28,68	17,23	-15,54	19,95	-2,21	18,44	-9,61
PENTANO/MeCN	308,20	17,30	13,69	-20,87	16,57	-4,22	19,13	10,58	15,65	-9,54
HEXANO/MeCN	298,20	30,70	22,04	-28,21	24,07	-21,60	31,26	1,82	28,07	-8,57
HEXANO/MeCN	333,20	18,90	16,92	-10,48	20,60	8,99	26,46	40,00	15,08	-20,21
HEXANO/MeCN	298,20	25,25	22,04	-12,71	24,07	-4,67	31,26	23,80	28,07	11,17
HEXANO/MeCN	333,20	15,80	16,92	7,09	20,60	30,38	26,46	67,47	15,08	-4,56
HEXANO/MeCN	373,22	10,80	12,26	13,52	17,43	61,39	22,18	105,37	8,44	-21,85
HEPTANO/MeCN	298,00	42,50	32,47	-23,60	32,94	-22,49	48,75	14,71	42,49	-0,02
HEPTANO/MeCN	298,00	33,78	32,47	-3,88	32,94	-2,49	48,75	44,32	42,49	25,78
HEPTANO/MeCN	318,15	27,00	27,31	1,15	29,72	10,07	43,67	61,74	27,86	3,19
HEPTANO/MeCN	313,20	32,80	28,54	-12,99	29,72	-9,39	44,87	36,80	30,82	-6,04
HEPTANO/MeCN	323,00	27,50	26,11	-5,05	28,99	5,42	42,51	54,58	25,26	-8,15
HEPTANO/MeCN	293,20	41,00	33,42	-18,49	33,80	-17,56	50,15	22,32	47,59	16,07
OCTANO/MeCN	298,00	61,30	46,86	-23,56	44,36	-27,63	75,84	23,72	64,05	4,49
OCTANO/MeCN	298,00	52,46	46,86	-10,67	44,36	-15,44	75,84	44,57	64,05	22,09
OCTANO/MeCN	298,00	60,20	46,86	-22,16	44,36	-26,31	75,84	25,98	64,05	6,40
PENTENO-1/MeCN	298,00	9,47	8,31	-12,25	8,33	-12,04	9,51	0,42	8,06	-14,89
PENTENO-1/MeCN	298,00	9,39	8,31	-11,50	8,33	-11,29	9,51	1,28	8,06	-14,16
PENTENO-1/MeCN	293,00	13,80	9,05	-34,42	8,51	-38,33	9,60	-30,43	8,45	-38,77
PENTENO-1/MeCN	313,00	11,29	7,57	-32,96	7,98	-29,32	9,25	-18,07	7,04	-37,64
PENTENO-1/MeCN	308,20	8,58	7,81	-8,97	8,10	-5,59	9,34	8,86	7,36	-14,22
PENTENO-1/MeCN	328,20	7,97	6,91	-13,30	7,65	-4,02	8,98	12,67	6,20	-22,21
PENTENO-1/MeCN	308,15	8,68	7,81	-10,02	8,10	-6,68	9,34	7,60	7,36	-15,21
PENTENO-1/MeCN	318,15	7,97	7,34	-7,90	7,87	-1,25	9,16	14,93	6,74	-15,43
PENTENO-1/MeCN	318,20	8,68	7,33	-15,55	7,87	-9,33	9,16	5,53	6,74	-22,35
PENTENO-2/MeCN	293,00	13,40	8,58	-35,97	9,58	-28,51	11,10	-17,16	10,03	-25,15
PENTENO-2/MeCN	313,00	11,02	7,57	-31,31	9,15	-16,97	10,58	-3,99	8,11	-26,41
HEXENO-1/MeCN	298,00	14,30	12,42	-13,15	11,63	-18,67	14,90	4,20	13,00	-9,09
HEXENO-1/MeCN	298,00	12,43	12,42	-0,08	11,63	-6,44	14,90	19,87	13,00	4,59
HEPTENO-1/MeCN	298,00	20,00	18,09	-9,55	15,90	-20,50	23,22	16,10	18,46	-7,70
HEPTENO-1/MeCN	298,00	15,33	18,09	18,00	15,90	3,72	23,20	51,34	18,46	20,42
OCTENO/MeCN	298,00	61,30	25,88	-57,78	21,40	-65,09	36,10	-41,11	27,76	-54,71
OCTENO/MeCN	298,00	20,91	25,88	23,77	21,40	2,34	36,10	72,64	27,76	32,76
OCTENO/MeCN	298,00	29,10	25,88	-11,07	21,40	-26,46	36,10	24,05	27,76	-4,60
OCTENO/MeCN	298,00	20,91	25,88	23,77	21,40	2,34	36,10	72,64	27,76	32,76
ISOPENTANO/MeCN	293,00	26,33	15,52	-41,06	17,73	-32,66	20,33	-22,79	20,01	-24,00

TABELA A.1

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	ASOG	ERRO	UNIF1	ERRO	UNIF2	ERRO	UNIF3	ERRO
ISOPENTANO/MeCN	313,00	20,86	13,61	-34,76	16,21	-22,29	18,69	-10,40	14,25	-31,69
ISOPENTANO/MeCN	333,00	16,50	11,97	-27,45	15,03	-8,91	17,25	4,55	10,77	-34,73
2,2-DIMETIL BUTANO/MeCN	298,00	24,70	23,87	-3,36	25,26	2,27	32,75	32,59	30,11	21,90
2,3 DIMET BUTANO/MeCN	298,00	26,30	23,51	-10,61	23,96	-8,90	31,10	18,25	27,87	5,97
2 METIL PENTANO/MeCN	298,00	29,10	22,77	-21,75	24,01	-17,49	31,18	7,15	27,97	-3,88
3 METIL PENTANO/MeCN	298,00	27,80	22,77	-18,09	24,01	-13,63	31,18	12,16	27,97	0,61
2,2 DIMETIL-PENTANO/MeCN	298,00	35,10	33,72	-3,93	34,43	-1,91	50,89	44,99	45,57	29,83
2,4 DIMETIL-PENTANO/MeCN	298,00	36,40	34,98	-3,90	32,79	-9,92	48,53	33,32	42,18	15,88
2-METIL BUTENO-1/MeCN	293,00	12,80	8,70	-32,03	9,92	-22,50	11,28	-11,88	10,48	-18,13
2-METIL BUTENO-1/MeCN	313,00	10,52	7,57	-28,04	9,41	-10,55	10,88	3,42	8,48	-19,39
2-METIL BUTENO-1/MeCN	333,00	8,72	6,70	-23,17	8,86	1,61	10,38	19,04	6,99	-19,84
2-METIL-BUTENO-2/MeCN	293,00	13,03	8,70	-33,23	9,24	-29,09	14,77	13,35	12,50	-4,07
2-METIL-BUTENO-2/MeCN	313,00	10,69	7,57	-29,19	8,85	-17,21	13,98	30,78	9,80	-8,33
2-METIL-BUTENO-2/MeCN	333,00	8,83	6,70	-24,12	8,36	-5,32	13,23	49,83	7,86	-10,99
BENZENO/MeCN	298,00	3,08	2,15	-30,19	3,10	0,65	1,75	-43,18	2,58	-16,23
BENZENO/MeCN	298,00	2,77	2,15	-22,38	3,10	11,91	1,75	-36,82	2,58	-6,86
BENZENO/MeCN	318,00	2,95	2,23	-24,41	2,97	0,68	1,89	-35,93	2,44	-17,29
BENZENO/MeCN	343,00	3,09	2,30	-25,57	2,83	-8,41	2,03	-34,30	2,27	-26,54
BENZENO/MeCN	318,20	2,74	2,23	-18,61	2,97	8,39	1,89	-31,02	2,44	-10,95
BENZENO/MeCN	318,15	3,00	2,23	-25,67	2,97	-1,00	1,89	-37,00	2,44	-18,67
BENZENO/MeCN	355,00	2,49	2,31	-7,23	2,76	10,84	2,09	-16,06	2,22	-10,84
BENZENO/MeCN	373,00	2,40	2,34	-2,50	2,68	11,67	2,18	-9,17	2,10	-12,50
BENZENO/MeCN	318,00	2,83	2,23	-21,20	2,97	4,95	1,89	-33,22	2,44	-13,78
BENZENO/MeCN	333,15	2,66	2,27	-14,66	2,88	8,27	1,89	-28,95	2,34	-12,03
BENZENO/MeCN	333,15	2,60	2,27	-12,69	2,88	10,77	1,89	-27,31	2,34	-10,00
BENZENO/MeCN	298,20	2,70	2,15	-20,37	3,10	14,81	1,75	-35,19	2,58	-4,44
TOLUENO/MeCN	298,00	4,51	3,08	-31,71	3,99	-11,53	3,61	-19,96	4,60	2,00
TOLUENO/MeCN	298,00	4,06	3,08	-24,14	3,99	-1,72	3,61	-11,08	4,60	13,30
TOLUENO/MeCN	343,00	3,36	3,20	-4,76	3,86	14,88	3,48	3,57	3,52	4,76
TOLUENO/MeCN	393,00	3,02	3,15	4,30	3,73	23,51	3,36	11,26	2,74	-9,27
TOLUENO/MeCN	355,00	3,05	3,20	4,92	3,83	25,57	3,49	14,43	3,29	7,87
TOLUENO/MeCN	318,20	3,63	3,16	-12,95	3,93	8,26	3,55	-2,20	4,07	12,12
TOLUENO/MeCN	318,20	3,90	3,16	-18,97	3,93	0,77	3,55	-8,97	4,07	4,36
TOLUENO/MeCN	343,20	3,65	3,20	-12,33	3,86	5,75	3,48	-4,66	3,52	-3,56
TOLUENO/MeCN	298,20	4,66	3,08	-33,91	3,99	-14,38	3,61	-22,53	4,60	-1,29
TOLUENO/MeCN	293,00	4,50	3,13	-30,44	4,02	-10,67	3,62	-19,56	4,75	5,56
CICLOHEXENO/MeCN	298,20	12,10	12,40	2,48	9,72	-19,67	11,56	-4,46	8,66	-28,43
CICLOHEXENO/MeCN	298,00	24,50	3,00	-87,76	17,27	-29,51	20,80	-15,10	16,78	-31,51
CICLOHEXENO/MeCN	298,00	21,12	3,00	-85,80	17,27	-18,23	20,80	-1,52	16,78	-20,55
ISOPRENO/MeCN	313,00	5,59	4,56	-18,43	4,77	-14,67	5,07	-9,30	4,34	-22,36
ISOPRENO/MeCN	333,00	4,95	3,34	-32,53	4,57	-7,68	5,02	1,41	3,98	-19,60
ISOPRENO/MeCN	355,00	3,35	2,80	-16,42	4,36	30,15	4,94	47,46	3,64	8,66
ISOPRENO/MeCN	293,00	6,03	4,73	-21,56	5,03	-16,58	5,10	-15,42	4,75	-21,23
ISOPRENO/MeCN	293,00	5,03	4,73	-5,96	5,03	0,00	5,10	1,39	4,75	-5,57
ISOPRENO/MeCN	293,00	6,13	4,73	-22,84	5,03	-17,94	5,10	-16,80	4,75	-22,51
CICLOPENTANO/MeCN	298,00	15,70	2,76	-82,42	12,03	-23,38	13,10	-16,56	10,97	-30,13
METILCICLOPENTANO/MeCN	298,00	22,80	4,16	-81,75	20,21	-11,36	20,77	-8,90	21,72	-4,74
METILCICLOHEXANO/MeCN	298,00	28,22	4,39	-84,44	27,96	-0,92	32,71	15,91	32,92	16,65
METILCICLOHEXANO/MeCN	298,00	32,10	4,39	-86,32	27,96	-12,90	32,71	1,90	32,92	2,55
ETILCICLOHEXANO/MeCN	298,00	37,34	6,30	-83,13	37,97	1,69	51,22	37,17	49,69	33,07
ETILCICLOHEXANO/MeCN	298,00	43,80	6,30	-85,62	37,97	-13,31	51,22	16,94	49,69	13,45
ETILBENZENO/MeCN	298,00	6,17	4,35	-29,50	5,85	-5,19	5,23	-15,24	5,20	-15,72
ETILBENZENO/MeCN	298,00	5,75	4,35	-24,35	5,85	1,74	5,23	-9,04	5,20	-9,57

TABELA A.1

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	ASOG	ERRO	UNIF1	ERRO	UNIF2	ERRO	UNIF3	ERRO
3-ETIL-PENTANO/MeCN	298,00	36,80	33,72	-8,37	32,87	-10,68	46,64	26,74	42,34	15,05
1,2-DIMETILBENZENO/MeCN	298,00	6,12	4,35	-28,92	5,92	-3,27	6,77	10,62	8,45	38,07
1,3- DIMETIL-BENZENO/MeCN	298,00	6,64	4,35	-34,49	5,92	-10,84	6,77	1,96	8,45	27,26
1,4 DIMETILBENZENO/MeCN	298,00	6,64	4,35	-34,49	5,92	-10,84	6,77	1,96	8,45	27,26
DESVIO MÉDIO				25,33		13,69		21,22		15,83

Tabela A.2.

Coefficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida.

$$\text{Desvio Médio} = \left(\frac{100}{N} \right) \sum_i^N \left(\frac{\gamma_{cal}^{\infty} - \gamma_{exp}^{\infty}}{\gamma_{exp}^{\infty}} \right)$$

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	ASOG	ERRO	UNIF1	ERRO	UNIF2	ERRO	UNIF3	ERRO
PENTANO/DMF	293,17	16,70	9,45	-43,41	9,95	-40,42	10,99	-34,19	9,54	-42,87
PENTANO/DMF	297,15	15,11	15,11	0,00	9,90	-34,48	10,56	-30,11	8,75	-42,09
PENTANO/DMF	313,00	12,80	8,03	-37,27	9,52	-25,63	9,43	-26,33	7,11	-44,45
PENTANO/DMF	426,50	5,80	2,20	-62,07	7,00	20,69	5,20	-10,34	5,03	-13,28
PENTANO/DMF	298,20	14,10	9,10	-35,46	9,86	-30,07	10,56	-25,11	8,75	-37,94
PENTANO/DMF	333,20	11,33	6,60	-41,75	9,07	-19,95	8,24	-27,27	5,92	-47,75
HEXANO/DMF	293,00	20,83	15,23	-26,88	14,03	-32,65	15,99	-23,24	13,47	-35,33
HEXANO/DMF	298,00	17,90	14,02	-21,68	13,68	-23,58	15,27	-14,69	12,19	-31,90
HEXANO/DMF	298,00	18,10	14,02	-22,54	13,68	-24,42	15,27	-15,64	12,19	-32,65
HEXANO/DMF	303,00	17,90	13,33	-25,53	13,49	-24,64	14,59	-18,49	11,14	-37,77
HEXANO/DMF	303,00	17,46	13,33	-23,65	13,49	-22,74	14,59	-16,44	11,14	-36,20
HEXANO/DMF	313,00	15,00	11,97	-20,20	13,12	-12,53	13,38	-10,80	9,57	-36,20
HEXANO/DMF	318,00	12,12	11,31	-6,68	12,94	6,77	12,84	5,94	8,98	-25,91
HEXANO/DMF	323,00	13,50	10,67	-20,96	12,76	-5,48	12,34	-8,59	8,49	-37,11
HEXANO/DMF	328,00	9,50	10,05	5,79	12,58	32,42	11,87	24,95	8,08	-14,95
HEXANO/DMF	333,00	12,15	9,45	-22,22	12,40	2,06	11,44	-5,84	7,74	-36,30
HEXANO/DMF	333,00	9,07	9,45	4,19	12,40	36,71	11,44	26,13	7,74	-14,66
HEXANO/DMF	348,00	7,70	7,80	1,30	11,89	54,42	10,29	33,64	7,02	-8,83
HEXANO/DMF	293,00	19,00	15,23	-19,84	14,03	-26,16	15,99	-15,84	13,47	-29,11
HEXANO/DMF	298,20	17,60	14,02	-20,34	13,68	-22,27	15,27	-13,24	12,19	-30,74
HEXANO/DMF	313,20	14,70	11,97	-18,57	13,12	-10,75	13,38	-8,98	9,57	-34,90
HEXANO/DMF	333,20	12,00	9,45	-21,25	12,40	3,33	11,44	-4,67	7,74	-35,50
HEXANO/DMF	303,00	20,90	13,33	-36,22	13,49	-35,45	14,59	-30,19	11,14	-46,70
HEXANO/DMF	308,00	20,10	12,64	-37,11	13,31	-33,78	13,96	-30,55	10,28	-48,86
HEXANO/DMF	313,00	14,70	11,97	-18,57	13,12	-10,75	13,38	-8,98	9,57	-34,90
HEXANO/DMF	323,00	13,60	10,67	-21,54	12,76	-6,18	12,34	-9,26	8,49	-37,57
HEXANO/DMF	298,00	16,00	14,02	-12,38	13,68	-14,50	15,26	-4,63	12,19	-23,81
HEXANO/DMF	298,00	17,00	14,02	-17,53	13,68	-19,53	15,26	-10,24	12,19	-28,29
HEXANO/DMF	303,00	16,90	13,33	-21,12	13,49	-20,18	14,59	-13,67	11,14	-34,08
HEXANO/DMF	303,00	19,00	13,33	-29,84	13,49	-29,00	14,59	-23,21	11,14	-41,37
HEXANO/DMF	313,00	17,00	11,97	-29,59	13,12	-22,82	13,38	-21,29	9,57	-43,71
HEXANO/DMF	323,00	15,96	10,67	-33,15	12,76	-20,05	12,34	-22,68	8,49	-46,80
HEXANO/DMF	333,00	10,30	9,45	-8,25	12,40	20,39	11,44	11,07	7,74	-24,85
HEXANO/DMF	333,00	11,50	9,45	-17,83	12,40	7,83	11,44	-0,52	7,74	-32,70
HEXANO/DMF	308,20	19,00	12,64	-33,47	13,31	-29,95	13,96	-26,53	10,28	-45,89
HEPTANO/DMF	293,00	26,50	21,54	-18,72	18,97	-28,42	23,12	-12,75	18,87	-28,79
HEPTANO/DMF	298,00	20,80	20,85	0,24	18,58	-10,67	21,91	5,34	16,83	-19,09
HEPTANO/DMF	313,00	17,70	17,35	-1,98	17,72	0,11	18,86	6,55	12,77	-27,85
HEPTANO/DMF	323,00	16,30	15,17	-6,93	17,16	5,28	17,20	5,52	11,14	-31,66
HEPTANO/DMF	333,00	14,80	13,17	-11,01	16,62	12,30	15,77	6,55	10,02	-32,30
HEPTANO/DMF	293,00	24,00	21,54	-10,25	18,97	-20,96	23,12	-3,67	18,87	-21,38
HEPTANO/DMF	298,20	22,70	20,85	-8,15	18,58	-18,15	21,91	-3,48	16,83	-25,86
HEPTANO/DMF	313,20	18,90	17,35	-8,20	17,72	-6,24	18,86	-0,21	12,77	-32,43
HEPTANO/DMF	333,20	14,90	13,17	-11,61	16,62	11,54	15,77	5,84	10,02	-32,75
HEPTANO/DMF	303,00	20,90	19,66	-5,93	18,29	-12,49	20,81	-0,43	15,19	-27,32
HEPTANO/DMF	308,00	20,10	18,49	-8,01	18,00	-10,45	17,80	-11,44	13,86	-31,04
HEPTANO/DMF	323,00	17,10	15,17	-11,29	17,16	0,35	17,20	0,58	11,14	-34,85
HEPTANO/DMF	393,00	26,50	5,02	-81,06	13,73	-48,19	10,28	-61,21	8,06	-69,58
HEPTANO/DMF	303,00	25,00	19,66	-21,36	18,29	-26,84	20,81	-16,76	15,19	-39,24
HEPTANO/DMF	313,00	22,10	17,35	-21,49	17,72	-19,82	18,86	-14,66	12,77	-42,22
OCTANO/DMF	298,00	24,00	30,39	26,63	24,84	3,50	31,31	30,46	23,10	-3,75
OCTANO/DMF	313,00	21,40	24,62	15,05	23,55	10,05	26,45	23,60	16,94	-20,84

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	ASOG	ERRO	UNIF1	ERRO	UNIF2	ERRO	UNIF3	ERRO
OCTANO/DMF	323,00	19,80	21,13	6,72	22,72	14,75	23,85	20,45	14,53	-26,62
OCTANO/DMF	333,00	18,60	17,97	-3,39	21,91	17,80	21,63	16,29	12,91	-30,59
OCTANO/DMF	293,00	32,20	32,46	0,81	25,20	-21,74	33,24	3,23	26,26	-18,45
OCTANO/DMF	298,20	29,40	30,39	3,37	24,84	-15,51	31,31	6,50	23,10	-21,43
OCTANO/DMF	313,00	24,20	24,62	1,74	23,55	-2,69	26,45	9,30	16,94	-30,00
OCTANO/DMF	333,00	18,30	17,97	-1,80	21,91	19,73	21,63	18,20	12,91	-29,45
OCTANO/DMF	303,00	28,00	28,41	1,46	24,40	-12,86	29,54	5,50	20,59	-26,46
OCTANO/DMF	308,00	25,40	26,48	4,25	23,97	-5,63	27,93	9,96	18,57	-26,89
OCTANO/DMF	323,00	21,20	21,13	-0,33	22,72	7,17	23,85	12,50	14,53	-31,46
OCTANO/DMF	303,00	32,70	28,41	-13,12	24,40	-25,38	29,54	-9,66	20,59	-37,03
OCTANO/DMF	313,00	28,20	24,62	-12,70	23,55	-16,49	26,45	-6,21	16,94	-39,93
NONANO/DMF	293,00	39,00	46,28	18,67	33,56	-13,95	47,64	22,15	36,39	-6,69
NONANO/DMF	293,00	36,50	46,28	26,79	33,56	-8,05	47,64	30,52	36,39	-0,30
NONANO/DMF	333,00	23,10	24,14	4,50	28,54	23,55	29,58	28,05	16,55	-28,35
NONANO/DMF	333,00	21,90	24,14	10,23	28,54	30,32	29,58	35,07	16,55	-24,43
NONANO/DMF	298,00	32,40	43,59	34,54	32,79	1,20	44,57	37,56	31,57	-2,56
NONANO/DMF	313,00	28,20	34,40	21,99	30,91	9,61	36,97	31,10	22,38	-20,64
DECANO/DMF	313,20	33,80	47,47	40,44	40,16	18,82	51,53	52,46	29,46	-12,84
DECANO/DMF	333,20	25,90	32,03	23,67	36,79	42,05	40,33	55,71	21,13	-18,42
DECANO/DMF	333,00	24,80	32,03	29,15	36,79	48,35	40,33	62,62	21,15	-14,72
DECANO/DMF	333,00	25,90	32,03	23,67	36,79	42,05	40,33	55,71	21,15	-18,34
CICLOHEXANO/DMF	293,00	12,88	10,25	-20,42	10,18	-20,96	11,23	-12,81	9,00	-30,12
CICLOHEXANO/DMF	293,00	13,10	10,25	-21,76	10,18	-22,29	11,23	-14,27	9,00	-31,30
CICLOHEXANO/DMF	298,00	12,00	9,92	-17,33	10,00	-16,67	10,80	-10,00	8,27	-31,08
CICLOHEXANO/DMF	303,00	11,36	9,76	-14,08	9,89	-12,94	10,40	-8,45	7,67	-32,48
CICLOHEXANO/DMF	313,00	11,00	9,15	-16,82	9,66	-12,18	9,67	-12,09	6,75	-38,64
CICLOHEXANO/DMF	318,00	8,13	8,74	7,50	9,55	17,47	9,34	14,88	6,40	-21,28
CICLOHEXANO/DMF	323,00	10,30	8,27	-19,71	9,43	-8,45	9,03	-12,33	6,10	-40,78
CICLOHEXANO/DMF	328,00	10,00	7,76	-22,40	9,32	-6,80	8,74	-12,60	5,85	-41,50
CICLOHEXANO/DMF	333,00	5,40	7,22	33,70	9,21	70,56	8,47	56,85	5,64	4,44
CICLOHEXANO/DMF	328,00	6,73	7,76	15,30	9,32	38,48	8,74	29,87	5,85	-13,08
CICLOHEXANO/DMF	333,00	9,90	7,22	-27,07	9,21	-6,97	8,47	-14,44	5,64	-43,03
CICLOHEXANO/DMF	348,00	5,37	5,56	3,54	8,89	65,55	7,75	44,32	5,21	-2,98
CICLOHEXANO/DMF	308,00	12,30	9,50	-22,76	9,77	-20,57	10,02	-18,54	7,17	-41,71
CICLOHEXANO/DMF	293,00	12,40	10,25	-17,34	10,18	-17,90	11,23	-9,44	9,00	-27,42
CICLOHEXANO/DMF	298,00	11,60	9,92	-14,48	10,00	-13,79	10,80	-6,90	8,27	-28,71
CICLOHEXANO/DMF	303,00	11,20	9,76	-12,86	9,89	-11,70	10,40	-7,14	7,67	-31,52
CICLOHEXANO/DMF	308,00	10,30	9,50	-7,77	9,77	-5,15	10,02	-2,72	7,17	-30,39
CICLOHEXANO/DMF	313,00	9,90	9,15	-7,58	9,66	-2,42	9,67	-2,32	6,75	-31,82
CICLOHEXANO/DMF	323,00	9,30	8,27	-11,08	9,43	1,40	9,03	-2,90	6,10	-34,41
CICLOHEXANO/DMF	333,00	8,00	7,22	-9,75	9,21	15,13	8,47	5,88	5,65	-29,38
CICLOHEXANO/DMF	293,00	13,18	10,25	-22,23	10,18	-22,76	11,23	-14,80	9,00	-31,71
CICLOHEXANO/DMF	298,00	8,30	9,92	19,52	10,00	20,48	10,80	30,12	8,27	-0,36
CICLOHEXANO/DMF	303,00	12,30	9,76	-20,65	9,89	-19,59	10,36	-15,77	7,67	-37,64
CICLOHEXANO/DMF	313,00	10,70	9,15	-14,49	9,66	-9,72	9,67	-9,63	6,75	-36,92
CICLOHEXANO/DMF	323,00	7,00	8,27	18,14	9,43	34,71	9,03	29,00	6,10	-12,86
CICLOHEXANO/DMF	333,00	5,90	7,22	22,37	9,21	56,10	8,47	43,56	5,65	-4,24
METILCICLOPENTANO/DMF	293,00	13,41	10,65	-20,58	11,67	-12,98	13,28	-0,97	11,02	-17,82
METILCICLOPENTANO/DMF	298,00	11,30	10,44	-7,61	11,59	2,57	12,72	12,57	10,05	-11,06
METILCICLOPENTANO/DMF	303,00	11,54	10,21	-11,53	11,44	-0,87	12,20	5,72	9,25	-19,84
METILCICLOPENTANO/DMF	313,00	10,40	9,51	-8,56	11,16	7,31	11,27	8,37	8,04	-22,69
METILCICLOPENTANO/DMF	318,00	8,35	9,06	8,50	11,01	31,86	10,85	29,94	7,58	-9,22
METILCICLOPENTANO/DMF	323,00	9,80	8,57	-12,55	10,87	10,92	10,46	6,73	7,20	-26,53

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	ASOG	ERRO	UNIF1	ERRO	UNIF2	ERRO	UNIF3	ERRO
METILCICLOPENTANO/DMF	328,00	6,77	8,05	18,91	10,73	58,49	10,09	49,04	6,88	1,62
METILCICLOHEXANO/DMF	333,00	6,38	7,50	17,55	10,59	65,99	9,75	52,82	6,61	3,61
METILCICLOHEXANO/DMF	333,00	9,40	7,50	-20,21	10,59	12,66	9,75	3,72	6,61	-29,68
METILCICLOHEXANO/DMF	348,00	5,42	5,84	7,75	10,19	88,01	8,84	63,10	6,05	11,62
METILCICLOHEXANO/DMF	293,00	16,40	15,04	-8,29	16,40	0,00	19,31	17,74	17,74	8,17
METILCICLOHEXANO/DMF	293,00	18,27	15,04	-17,68	16,40	-10,24	19,31	5,69	15,47	-15,33
METILCICLOHEXANO/DMF	298,00	12,60	14,67	16,43	15,91	26,27	18,38	45,87	13,91	10,40
METILCICLOHEXANO/DMF	303,00	15,49	14,30	-7,68	15,68	1,23	17,51	13,04	12,64	-18,40
METILCICLOHEXANO/DMF	313,00	11,60	13,17	13,53	31,29	169,74	37,76	225,52	-7,24	-162,41
METILCICLOHEXANO/DMF	318,00	10,31	12,46	20,85	15,00	45,49	15,30	48,40	10,06	-2,42
METILCICLOHEXANO/DMF	323,00	10,80	11,67	8,06	14,78	36,85	14,67	35,83	9,47	-12,31
METILCICLOHEXANO/DMF	328,00	8,42	10,84	28,74	14,56	72,92	14,08	67,22	9,00	6,89
METILCICLOHEXANO/DMF	333,00	7,81	9,99	27,91	14,35	83,74	13,53	73,24	8,59	9,99
METILCICLOHEXANO/DMF	333,00	10,30	9,99	-3,01	14,35	39,32	13,53	31,36	8,59	-16,60
METILCICLOHEXANO/DMF	348,00	6,49	7,44	14,64	13,72	111,40	12,09	86,29	7,75	19,41
METILCICLOHEXANO/DMF	293,00	15,40	15,04	-2,34	16,40	6,49	19,31	25,39	15,47	0,45
METILCICLOHEXANO/DMF	298,00	14,10	14,67	4,04	15,91	12,84	18,38	30,35	13,91	-1,35
METILCICLOHEXANO/DMF	313,00	11,80	13,17	11,61	15,23	29,07	15,98	35,42	10,76	-8,81
METILCICLOHEXANO/DMF	333,00	9,70	9,99	2,99	14,35	47,94	13,53	39,48	8,59	-11,44
METILCICLOHEXANO/DMF	303,00	13,10	14,30	9,16	15,68	19,69	17,51	33,66	12,64	-3,51
METILCICLOHEXANO/DMF	308,00	12,40	13,79	11,21	15,45	24,60	16,72	34,84	11,61	-6,37
METILCICLOHEXANO/DMF	323,00	11,30	11,67	3,27	14,78	30,80	14,67	29,82	9,47	-16,19
METILCICLOHEXANO/DMF	293,00	18,17	15,04	-17,23	16,40	-9,74	19,31	6,27	15,47	-14,86
METILCICLOHEXANO/DMF	303,00	15,70	14,30	-8,92	15,68	-0,13	17,51	11,53	12,64	-19,49
METILCICLOHEXANO/DMF	313,00	13,60	13,17	-3,16	15,23	11,99	15,98	17,50	10,76	-20,88
METILCICLOHEXANO/DMF	308,00	15,70	13,79	-12,17	15,45	-1,59	16,72	6,50	11,61	-26,05
ETILCICLOHEXANO/DMF	293,20	21,60	22,22	2,87	21,90	1,39	27,91	29,21	21,56	-0,19
ETILCICLOHEXANO/DMF	298,20	19,60	21,26	8,47	21,45	9,44	26,38	34,59	19,12	-2,45
ETILCICLOHEXANO/DMF	313,20	16,40	18,59	13,35	20,40	24,39	22,52	37,32	14,30	-12,80
ETILCICLOHEXANO/DMF	333,20	12,90	13,55	5,04	19,07	47,83	18,65	44,57	11,08	-14,11
ETILCICLOHEXANO/DMF	303,00	19,10	20,55	7,59	21,10	10,47	24,98	30,79	17,17	-10,10
ETILCICLOHEXANO/DMF	308,00	17,40	19,65	12,93	20,75	19,25	23,70	36,21	15,59	-10,40
ETILCICLOHEXANO/DMF	313,00	17,50	18,59	6,23	20,40	16,57	22,53	28,74	14,30	-18,29
ETILCICLOHEXANO/DMF	323,00	14,80	16,17	9,26	19,73	33,31	20,44	38,11	12,38	-16,35
ETILCICLOHEXANO/DMF	303,00	20,90	20,55	-1,67	21,10	0,96	24,98	19,52	17,17	-17,85
ETILCICLOHEXANO/DMF	308,00	20,90	19,65	-5,98	20,75	-0,72	23,70	13,40	15,59	-25,41
BENZENO/DMF	313,00	2,70	1,51	-44,07	1,75	-35,19	1,41	-47,78	1,67	-38,15
BENZENO/DMF	313,00	1,40	1,51	7,86	1,75	25,00	1,41	0,71	1,67	19,29
BENZENO/DMF	318,00	1,28	1,52	18,75	1,76	37,50	1,41	10,16	1,66	29,69
BENZENO/DMF	323,00	3,38	1,51	-55,33	1,76	-47,93	1,41	-58,28	1,67	-50,59
BENZENO/DMF	323,00	1,38	1,51	9,42	1,76	27,54	1,41	2,17	1,67	21,01
BENZENO/DMF	328,00	2,80	1,50	-46,43	1,76	-37,14	1,40	-50,00	1,68	-40,00
BENZENO/DMF	328,00	1,66	1,50	-9,64	1,76	6,02	1,40	-15,66	1,68	1,20
BENZENO/DMF	333,00	1,38	1,48	7,25	1,76	27,54	1,40	1,45	1,68	21,74
BENZENO/DMF	333,00	1,17	1,48	26,50	1,76	50,43	1,40	19,66	2,68	129,06
BENZENO/DMF	348,00	1,18	1,42	20,34	1,77	50,00	1,39	17,80	1,70	44,07
BENZENO/DMF	308,00	1,52	1,51	-0,66	1,75	15,13	1,42	-6,58	1,65	8,55
BENZENO/DMF	333,00	1,54	1,48	-3,90	1,76	14,29	1,40	-9,09	1,68	9,09
BENZENO/DMF	293,00	1,47	1,46	-0,68	1,74	18,37	1,43	-2,72	1,62	10,20
BENZENO/DMF	298,00	1,47	1,47	0,00	1,74	18,37	1,43	-2,72	1,63	10,88
BENZENO/DMF	313,00	1,43	1,48	3,50	1,75	22,38	1,41	-1,40	1,66	16,08
BENZENO/DMF	303,00	1,45	1,49	2,76	1,74	20,00	1,42	-2,07	1,64	13,10

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	ASOG	ERRO	UNIF1	ERRO	UNIF2	ERRO	UNIF3	ERRO
BENZENO/DMF	308,00	1,43	1,51	5,59	1,75	22,38	1,42	-0,70	1,65	15,38
BENZENO/DMF	293,00	1,54	1,46	-5,19	1,74	12,99	1,43	-7,14	1,62	5,19
BENZENO/DMF	298,00	1,29	1,47	13,95	1,74	34,88	1,43	10,85	1,63	26,36
BENZENO/DMF	298,00	1,40	1,47	5,00	1,74	24,29	1,43	2,14	1,63	16,43
BENZENO/DMF	298,00	1,42	1,47	3,52	1,74	22,54	1,43	0,70	1,63	14,79
BENZENO/DMF	303,00	1,52	1,49	-1,97	1,74	14,47	1,42	-6,58	1,64	7,89
BENZENO/DMF	303,00	1,34	1,49	11,19	1,74	29,85	1,42	5,97	1,64	22,39
BENZENO/DMF	313,00	1,47	1,51	2,72	1,75	19,05	1,41	-4,08	1,66	12,93
BENZENO/DMF	313,00	1,36	1,51	11,03	1,75	28,68	1,41	3,68	1,66	22,06
TOLUENO/DMF	298,00	2,05	1,99	-2,93	1,87	-8,78	2,21	7,80	2,51	22,44
TOLUENO/DMF	298,00	4,00	1,99	-50,25	1,87	-53,25	2,21	-44,75	2,51	-37,25
TOLUENO/DMF	313,00	3,90	2,02	-48,21	1,94	-50,26	2,16	-44,62	2,44	-37,44
TOLUENO/DMF	313,00	2,00	2,02	1,00	1,94	-3,00	2,16	8,00	2,44	22,00
TOLUENO/DMF	323,00	2,00	1,99	-0,50	1,99	-0,50	2,13	6,50	2,42	21,00
TOLUENO/DMF	328,00	3,70	1,96	-47,03	2,01	-45,68	2,11	-42,97	2,41	-34,86
TOLUENO/DMF	333,00	2,00	1,93	-3,50	2,03	1,50	2,10	5,00	2,40	20,00
TOLUENO/DMF	293,20	2,11	2,00	-5,21	1,85	-12,32	2,23	5,69	2,53	19,91
TOLUENO/DMF	298,20	2,00	1,99	-0,50	1,87	-6,50	2,21	10,50	2,51	25,50
TOLUENO/DMF	313,20	1,80	2,02	12,22	1,94	7,78	2,16	20,00	2,44	35,56
TOLUENO/DMF	333,20	2,00	1,93	-3,50	2,03	1,50	2,10	5,00	2,40	20,00
TOLUENO/DMF	303,00	1,95	2,01	3,08	1,89	-3,08	2,19	12,31	2,48	27,18
TOLUENO/DMF	308,00	1,83	2,02	10,38	1,92	4,92	2,17	18,58	2,46	34,43
PENTENO-1/DMF	293,00	8,00	5,63	-29,63	6,76	-15,50	7,24	-9,50	6,17	-22,88
PENTENO-1/DMF	298,00	7,30	5,51	-24,52	6,66	-8,77	7,00	-4,11	5,86	-19,73
PENTENO-1/DMF	313,00	6,56	5,19	-20,88	6,35	-3,20	6,38	-2,74	5,14	-21,66
PENTENO-1/DMF	298,20	7,18	5,51	-23,26	6,66	-7,24	7,00	-2,51	5,86	-18,38
PENTENO-1/DMF	333,20	6,30	4,58	-27,30	5,99	-4,92	5,70	-9,52	4,56	-27,62
PENTENO-2/DMF	293,00	7,00	5,63	-19,57	7,16	2,29	4,26	-39,14	6,61	-5,57
PENTENO-2/DMF	313,00	6,30	5,19	-17,62	6,72	6,67	3,89	-38,25	5,39	-14,44
PENTENO-2/DMF	333,00	5,70	4,58	-19,65	6,37	11,75	3,58	-37,19	4,73	-17,02
HEXENO-1/DMF	293,00	9,60	8,53	-11,15	9,43	-1,77	10,54	9,79	8,69	-9,48
HEXENO-1/DMF	313,00	7,70	7,66	-0,52	8,76	13,77	9,05	17,53	6,92	-10,13
HEXENO-1/DMF	333,00	6,70	6,54	-2,39	8,20	22,39	7,92	18,21	5,97	-10,90
HEPTENO-1/DMF	293,00	12,20	12,62	3,44	12,90	5,74	15,23	24,84	12,14	-0,49
HEPTENO-1/DMF	313,00	8,90	11,02	23,82	11,82	32,81	12,76	43,37	9,22	3,60
HEPTENO-1/DMF	333,00	8,10	9,08	12,10	10,98	35,56	10,92	34,81	7,73	-4,57
OCTENO-1,DMF	293,00	15,50	18,20	17,42	17,10	10,32	21,91	41,35	16,87	8,84
OCTENO-1/DMF	313,00	12,60	15,55	23,41	15,70	24,60	17,90	42,06	12,22	-3,02
OCTENO-1/DMF	333,00	10,20	12,36	21,18	14,48	41,96	14,99	46,96	9,96	-2,35
DECENO-1/DMF	293,00	27,20	37,40	37,50	29,50	8,46	44,87	64,96	32,17	18,27
DECENO-1/DMF	313,00	23,10	29,70	28,57	26,75	15,80	34,88	51,00	21,22	-8,14
DECENO-1/DMF	333,00	17,80	21,93	23,20	24,30	36,52	27,95	57,02	16,31	-8,37
DODECENO-1/DMF	293,00	42,20	71,32	69,00	48,65	15,28	101,64	140,85	-2,08	-104,93
DODECENO-1/DMF	313,00	38,90	54,59	40,33	44,07	13,29	67,40	73,26	27,85	-28,41
DODECENO-1/DMF	333,00	29,40	37,39	27,18	39,42	34,08	51,69	75,82	20,79	-29,29
CICLOHEXENO/DMF	293,00	6,00	6,35	5,83	7,35	22,50	7,97	32,83	6,25	4,17
CICLOHEXENO/DMF	313,00	5,30	6,08	14,72	6,92	30,57	7,02	32,45	5,13	-3,21
CICLOHEXENO/DMF	333,00	4,90	5,15	5,10	6,56	33,88	6,27	27,96	4,52	-7,76
CICLOHEXENO/DMF	298,00	4,15	6,32	52,29	7,21	73,73	7,71	85,78	5,90	42,17
CICLOHEXENO/DMF	333,00	3,30	5,15	56,06	6,56	98,79	6,27	90,00	4,52	36,97
ETILBENZENO/DMF	293,00	3,30	2,74	-16,97	2,78	-15,76	3,14	-4,85	3,41	3,33
ETILBENZENO/DMF	298,00	2,70	2,72	0,74	2,79	3,33	3,10	14,81	3,33	23,33
ETILBENZENO/DMF	303,00	2,60	2,73	5,00	2,82	8,46	3,04	16,92	3,26	25,38

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	ASOG	ERRO	UNIF1	ERRO	UNIF2	ERRO	UNIF3	ERRO
ETILBENZENO/DMF	308,00	2,40	2,73	13,75	2,84	18,33	3,00	25,00	3,20	33,33
ETILBENZENO/DMF	313,00	2,20	2,71	23,18	2,86	30,00	2,95	34,09	3,15	43,18
1,3-BUTADIENO/DMF	303,00	3,50	2,39	-31,71	3,70	5,71	3,40	-2,86	3,03	-13,43
BUTENO-1/DMF	303,00	8,20	3,48	-57,56	4,60	-43,90	4,67	-43,05	4,01	-51,10
BUTENO-1/DMF	293,00	5,52	3,94	-28,62	4,76	-13,77	4,92	-10,87	4,33	-21,56
BUTENO-1/DMF	363,00	4,05	2,49	-38,52	3,96	-2,22	3,61	-10,86	3,18	-21,48
BUTENO-2(CIS)/DMF	303,00	7,40	3,48	-52,97	4,83	-34,73	4,96	-32,97	4,23	-42,84
BUTENO-2(TRANS)/DMF	303,00	8,20	3,48	-57,56	4,83	-41,10	4,96	-39,51	4,23	-48,41
2MET-1,3BUTADIEN/DMF	293,00	2,98	3,72	24,83	5,77	93,62	5,66	89,93	4,85	62,75
2MET-1,3BUTADIEN/DMF	298,00	3,43	3,70	7,87	5,66	65,01	5,50	60,35	4,69	36,73
2MET-1,3BUTADIEN/DMF	313,00	3,10	3,58	15,48	5,32	71,61	5,10	64,52	4,31	39,03
1,3PENTADIEN(CIS)/DMF	298,00	3,40	3,70	8,82	5,32	56,47	5,20	52,94	3,84	12,94
1,3PENTADIEN(CIS)/DMF	313,00	2,96	3,58	20,95	5,02	69,59	4,80	62,16	3,56	20,27
1,3 PENTADIEN(TRANS)/DMF	298,00	3,49	3,70	6,02	5,32	52,44	5,20	49,00	3,84	10,03
1,3 PENTADIEN(TRANS)/DMF	313,00	3,06	3,58	16,99	5,02	64,05	4,80	56,86	3,56	16,34
2,METIL BUTENO-1/DMF	298,00	7,91	5,06	-36,03	6,61	-16,43	6,99	-11,63	5,84	-26,17
2,METIL BUTENO-1/DMF	313,00	6,64	4,78	-28,01	6,31	-4,97	6,36	-4,22	5,13	-22,74
2,METIL BUTENO-2/DMF	298,00	6,67	5,51	-17,39	7,87	17,99	4,62	-30,73	7,01	5,10
2,METIL BUTENO-2/DMF	313,00	6,11	5,19	-15,06	7,55	23,57	4,30	-29,62	5,96	-2,45
2,METIL BUTENO-2/DMF	298,00	6,68	5,51	-17,51	7,87	17,81	4,62	-30,84	7,01	4,94
1,3 BUTADIENO/DMF	313,00	2,39	2,34	-2,09	3,56	48,95	3,27	36,82	2,94	23,01
1,3 BUTADIENO/DMF	353,00	2,40	1,84	-23,33	3,10	29,17	2,86	19,17	2,64	10,00
CICLOPENTENO/DMF	293,00	4,60	4,45	-3,26	5,20	13,04	5,39	17,17	4,39	-4,57
CICLOPENTENO/DMF	313,00	4,20	4,32	2,86	4,86	15,71	4,86	15,71	3,77	-10,24
CICLOPENTENO/DMF	333,00	4,00	3,79	-5,25	4,65	16,25	4,44	11,00	3,42	-14,50
CICLOHEPTENO/DMF	293,00	7,80	8,83	13,21	10,20	30,77	11,66	49,49	8,79	12,69
CICLOHEPTENO/DMF	313,00	7,00	8,36	19,43	9,55	36,43	10,01	43,00	6,88	-1,71
CICLOHEPTENO/DMF	333,00	5,80	6,83	17,76	8,98	54,83	8,75	50,86	5,89	1,55
CICLOOCTENO/DMF	293,00	10,60	12,04	13,58	13,90	31,13	16,91	59,53	12,27	15,75
CICLOOCTENO/DMF	313,00	8,50	11,27	32,59	12,91	51,88	14,16	66,59	9,17	7,88
CICLOOCTENO/DMF	333,00	6,80	8,87	30,44	12,05	77,21	12,11	78,09	7,62	12,06
P-XILENO/DMF	426,20	2,82	1,15	-59,22	3,21	13,83	2,44	-13,48	3,50	24,11
O-XILENO/DMF	426,20	2,57	1,15	-55,25	3,21	24,90	2,44	-5,06	3,50	36,19
DESVIO MÉDIO				17,50		24,41		25,43		23,88

APÊNDICE B

Tabelas comparativas de coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos com modelo MOSCED

Abreviações:

MOS1 = Modelo MOSCED original

MOS2 = Modelo MOSCED de Chen

MOS3 = Modelo MOSCED original modificado

MOS4 = Modelo MOSCED de Chen modificado

Tabela B.1

Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em acetonitrila.

$$\text{Desvio Médio} = \left(\frac{100}{N} \right) \sum_i^N \left(\frac{\gamma_{cal}^{\infty} - \gamma_{exp}^{\infty}}{\gamma_{exp}^{\infty}} \right)$$

TABELA B.1

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	MOSC1	ERRO	MOSC2	ERRO	MOSC3	ERRO	MOSC4	ERRO
BUTANO/MeCN	298,00	14,80	16,53	11,69	16,49	11,42	17,28	16,76	17,43	17,77
BUTANO/MeCN	338,00	12,40	8,99	-27,50	8,85	-28,63	9,71	-21,69	10,30	-16,94
PENTANO/MeCN	298,00	20,09	22,56	12,29	22,50	12,00	29,15	45,10	23,99	19,41
PENTANO/MeCN	298,00	21,40	22,56	5,42	22,50	5,14	29,15	36,21	23,99	12,10
PENTANO/MeCN	298,00	17,10	22,56	31,93	22,50	31,58	29,15	70,47	23,99	40,29
PENTANO/MeCN	308,00	18,80	18,50	-1,60	18,36	-2,34	19,70	4,79	20,25	7,71
PENTANO/MeCN	318,20	17,28	15,43	-10,71	15,25	-11,75	16,60	-3,94	17,33	0,29
PENTANO/MeCN	273,20	27,29	40,65	48,96	41,20	50,97	41,20	50,97	39,23	43,75
PENTANO/MeCN	318,15	15,40	15,43	0,19	15,25	-0,97	16,59	7,73	17,33	12,53
PENTANO/MeCN	328,20	15,42	13,07	-15,24	12,87	-16,54	14,18	-8,04	15,00	-2,72
PENTANO/MeCN	273,15	27,30	40,65	48,90	41,20	50,92	41,20	50,92	39,23	43,70
PENTANO/MeCN	318,20	16,60	15,43	-7,05	15,25	-8,13	16,60	0,00	17,33	4,40
PENTANO/MeCN	323,20	15,80	14,18	-10,25	13,98	-11,52	15,32	-3,04	16,10	1,90
PENTANO/MeCN	363,30	9,00	8,08	-10,22	7,87	-12,56	8,95	-0,56	9,77	8,56
PENTANO/MeCN	308,15	17,30	18,50	6,94	18,36	6,13	19,70	13,87	20,25	17,05
PENTANO/MeCN	273,20	27,30	40,65	48,90	41,20	50,92	41,20	50,92	39,23	43,70
PENTANO/MeCN	298,20	20,40	22,56	10,59	22,50	10,29	23,75	16,42	23,99	17,60
PENTANO/MeCN	308,20	17,30	18,50	6,94	18,36	6,13	19,70	13,87	20,25	17,05
HEXANO/MeCN	298,20	30,70	31,37	2,18	31,28	1,89	33,25	8,31	33,63	9,54
HEXANO/MeCN	333,20	18,90	15,45	-18,25	15,15	-19,84	17,01	-10,00	18,25	-3,44
HEXANO/MeCN	298,20	25,25	31,37	24,24	31,28	23,88	33,25	31,68	33,63	33,19
HEXANO/MeCN	333,20	15,80	15,45	-2,22	15,15	-4,11	17,01	7,66	18,25	15,51
HEXANO/MeCN	373,22	10,80	8,58	-20,56	8,30	-23,15	9,67	-10,46	8,82	-18,33
HEPATNO/MeCN	298,00	42,50	43,82	3,11	43,67	2,75	46,77	10,05	47,37	11,46
HEPATNO/MeCN	298,00	33,78	43,82	29,72	43,67	29,28	46,77	38,45	47,37	40,23
HEPATNO/MeCN	318,15	27,00	26,98	-0,07	26,57	-1,59	29,59	9,59	31,26	15,78
HEPATNO/MeCN	313,20	32,80	30,21	-7,90	29,84	-9,02	32,93	0,40	34,47	5,09
HEPATNO/MeCN	323,00	27,50	24,21	-11,96	23,79	-13,49	26,70	-2,91	28,45	3,45
HEPATNO/MeCN	293,20	41,00	50,21	22,46	50,21	22,46	53,15	29,63	53,15	29,63
OCTANO/MeCN	298,00	61,30	61,13	-0,28	60,89	-0,67	65,70	7,18	66,63	8,69
OCTANO/MeCN	298,00	52,46	61,13	16,53	60,89	16,07	65,70	25,24	66,63	27,01
OCTANO/MeCN	298,00	60,20	61,13	1,54	60,89	1,15	65,70	9,14	66,63	10,68
NONANO/MeCN	298,00	86,00	85,36	-0,74	85,00	-1,16	92,40	7,44	93,85	9,13
PENTENO-1/MeCN	298,00	9,47	9,17	-3,17	9,16	-3,27	9,51	0,42	9,59	1,27
PENTENO-1/MeCN	298,00	9,39	9,17	-2,34	9,16	-2,45	9,51	1,28	9,59	2,13
PENTENO-1/MeCN	293,00	13,80	9,91	-28,19	9,92	-28,12	10,23	-25,87	10,25	-25,72
PENTENO-1/MeCN	313,00	11,29	7,41	-34,37	7,36	-34,81	7,79	-31,00	8,00	-29,14
PENTENO-1/MeCN	308,20	8,58	7,93	-7,58	7,89	-8,04	8,30	-3,26	8,48	-1,17
PENTENO-1/MeCN	328,20	7,97	6,15	-22,84	6,08	-23,71	6,53	-18,07	6,80	-14,68
PENTENO-1/MeCN	308,15	8,68	7,93	-8,64	7,89	-9,10	8,31	-4,26	8,48	-2,30
PENTENO-1/MeCN	318,15	7,97	6,95	-12,80	6,89	-13,55	7,32	-8,16	7,56	-5,14
PENTENO-1/MeCN	318,20	8,68	6,95	-19,93	6,89	-20,62	7,31	-15,78	7,55	-13,02
PENTENO-2/MeCN	293,00	13,40	9,66	-27,91	9,67	-27,84	9,97	-25,60	9,98	-25,52
PENTENO-2/MeCN	313,00	11,02	7,27	-34,03	7,22	-34,48	9,97	-9,53	7,83	-28,95
HEXENO-1/MeCN	298,00	14,30	13,25	-7,34	13,24	-7,41	13,85	-3,15	14,00	-2,10
HEXENO-1/MeCN	298,00	12,43	13,25	6,60	13,24	6,52	13,85	11,42	14,00	12,63
HEPTENO-1/MeCN	298,00	20,00	17,93	-10,35	17,92	-10,40	18,85	-5,75	19,09	-4,55
HEPTENO-1/MeCN	298,00	15,33	17,93	16,96	17,92	16,89	18,85	22,96	19,09	24,53
OCTENO/MeCN	298,00	61,30	25,26	-58,79	25,26	-58,79	26,76	-56,35	27,15	-55,71
OCTENO/MeCN	298,00	20,91	25,26	20,80	25,26	20,80	26,76	27,98	27,15	29,84
OCTENO/MeCN	298,00	29,10	25,26	-13,20	25,26	-13,20	26,76	-8,04	27,15	-6,70
OCTENO/MeCN	298,00	20,91	25,26	20,80	25,28	20,90	26,76	27,98	27,15	29,84
ISOPENTANO/MeCN	293,00	26,33	25,70	-2,39	25,70	-2,39	26,88	2,09	26,88	2,09

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	MOSC1	ERRO	MOSC2	ERRO	MOSC3	ERRO	MOSC4	ERRO
ISOPENTANO/MeCN	313,00	20,86	17,20	-17,55	17,03	-18,36	18,42	-11,70	19,10	-8,44
ISOPENTANO/MeCN	333,00	16,50	12,30	-25,45	12,09	-26,73	13,40	-18,79	14,27	-13,52
2,2 DIMET BUTANO/MeCN	298,00	24,70	32,51	31,62	32,41	31,21	34,49	39,64	34,89	41,26
2,3 DIMET BUTANO/MeCN	298,00	26,30	31,06	18,10	30,96	17,72	32,91	25,13	33,28	26,54
2 METIL PENTANO/MeCN	298,00	29,10	31,95	9,79	31,85	9,45	33,87	16,39	34,27	17,77
3 METIL PENTANO/MeCN	298,00	27,80	30,72	10,50	30,62	10,14	32,54	17,05	32,90	18,35
2,2 DIMETIL-PENTANO/MeCN	298,00	35,10	45,18	28,72	45,03	28,29	48,26	37,49	48,89	39,29
2,4 DIMETIL-PENTANO/MeCN	298,00	36,40	45,38	24,67	45,22	24,23	48,48	33,19	49,11	34,92
2-METIL BUTENO-1/MeCN	293,00	12,80	10,36	-19,06	10,37	-18,98	10,70	-16,41	10,71	-16,33
2-METIL BUTENO-1/MeCN	313,00	10,52	7,72	-26,62	7,66	-27,19	8,12	-22,81	8,34	-20,72
2-METIL BUTENO-1/MeCN	333,00	8,72	6,04	-30,73	5,96	-31,65	6,43	-26,26	6,73	-22,82
2-METIL-BUTENO-2/MeCN	293,00	13,03	9,98	-23,41	9,99	-23,33	10,30	-20,95	10,31	-20,87
2-METIL-BUTENO-2/MeCN	313,00	10,69	7,49	-29,93	7,43	-30,50	7,86	-26,47	8,07	-24,51
2-METIL-BUTENO-2/MeCN	333,00	8,83	5,90	-33,18	5,82	-34,09	6,27	-28,99	6,55	-25,82
BENZENO/MeCN	298,00	3,08	2,96	-3,90	2,94	-4,55	3,01	-2,27	3,00	-2,60
BENZENO/MeCN	298,00	2,77	2,96	6,86	2,94	6,14	3,01	8,66	3,00	8,30
BENZENO/MeCN	318,00	2,95	2,61	-11,53	2,58	-12,54	2,66	-9,83	2,68	-9,15
BENZENO/MeCN	343,00	3,09	2,28	-26,21	2,25	-27,18	2,35	-23,95	2,38	-22,98
BENZENO/MeCN	318,20	2,74	2,61	-4,74	2,58	-5,84	2,66	-2,92	2,68	-2,19
BENZENO/MeCN	318,15	3,00	2,61	-13,00	2,58	-14,00	2,66	-11,33	2,68	-10,67
BENZENO/MeCN	355,00	2,49	2,15	-13,65	2,13	-14,46	2,22	-10,84	2,26	-9,24
BENZENO/MeCN	373,00	2,40	2,01	-16,25	1,98	-17,50	2,08	-13,33	2,12	-11,67
BENZENO/MeCN	318,00	2,83	2,61	-7,77	2,58	-8,83	2,66	-6,01	2,68	-5,30
BENZENO/MeCN	333,15	2,66	2,40	-9,77	2,37	-10,90	2,46	-7,52	2,49	-6,39
BENZENO/MeCN	333,15	2,60	2,40	-7,69	2,37	-8,85	2,46	-5,38	2,49	-4,23
BENZENO/MeCN	298,20	2,70	2,96	9,63	2,94	8,89	3,01	11,48	3,00	11,11
TOLUENO/MeCN	298,00	4,51	4,10	-9,09	4,07	-9,76	4,19	-7,10	4,18	-7,32
TOLUENO/MeCN	298,00	4,06	4,10	0,99	4,07	0,25	4,19	3,20	4,18	2,96
TOLUENO/MeCN	343,00	3,36	2,86	-14,88	2,81	-16,37	2,97	-11,61	3,05	-9,23
TOLUENO/MeCN	393,00	3,02	2,18	-27,81	2,12	-29,80	2,29	-24,17	2,37	-21,52
TOLUENO/MeCN	355,00	3,05	2,64	-13,44	2,59	-15,08	2,75	-9,84	2,86	-6,23
TOLUENO/MeCN	318,20	3,63	3,43	-5,51	3,39	-6,61	3,54	-2,48	3,58	-1,38
TOLUENO/MeCN	318,20	3,90	3,43	-12,05	3,39	-13,08	3,54	-9,23	3,58	-8,21
TOLUENO/MeCN	343,20	3,65	2,86	-21,64	2,81	-23,01	2,97	-18,63	3,05	-16,44
TOLUENO/MeCN	298,20	4,66	4,10	-12,02	4,07	-12,66	4,19	-10,09	4,18	-10,30
TOLUENO/MeCN	293,00	4,50	4,31	-4,22	4,28	-4,89	4,39	-2,44	4,36	-3,11
CICLOHEXENO/MeCN	298,20	12,10	10,29	-14,96	10,28	-15,04	10,65	-11,98	10,74	-11,24
CICLOHEXENO/MeCN	298,00	24,50	21,70	-11,43	21,64	-11,67	22,77	-7,06	22,98	-6,20
CICLOHEXENO/MeCN	298,00	21,12	21,70	2,75	21,64	2,46	22,77	7,81	22,98	8,81
ISOPRENO/MeCN	313,00	5,59	4,16	-25,58	4,14	-25,94	4,31	-22,90	4,39	-21,47
ISOPRENO/MeCN	333,00	4,95	3,51	-29,09	3,47	-29,90	3,66	-26,06	3,77	-23,84
ISOPRENO/MeCN	355,00	3,35	3,00	-10,45	2,95	-11,94	3,23	-3,58	3,29	-1,79
ISOPRENO/MeCN	293,00	6,03	5,11	-15,26	5,12	-15,09	5,22	-13,43	5,23	-13,27
ISOPRENO/MeCN	293,00	5,03	5,11	1,59	5,12	1,79	5,22	3,78	5,23	3,98
ISOPRENO/MeCN	293,00	6,13	5,11	-16,64	5,12	-16,48	5,22	-14,85	5,22	-14,85
METILCICLOPENTANO/MeCN	298,00	22,80	22,82	0,09	22,76	-0,18	23,99	5,22	24,23	6,27
METILCICLOHEXANO/MeCN	298,00	28,22	30,73	8,89	30,64	8,58	32,47	15,06	32,82	16,30
METILCICLOHEXANO/MeCN	298,00	32,10	30,73	-4,27	30,64	-4,55	32,47	1,15	32,82	2,24
ETILCICLOHEXANO/MeCN	298,00	37,34	46,75	25,20	46,59	24,77	49,80	33,37	50,42	35,03
ETILCICLOHEXANO/MeCN	298,00	43,80	46,75	6,74	46,59	6,37	49,80	13,70	50,42	15,11
ETILBENZENO/MeCN	298,00	6,17	5,88	-4,70	5,84	-5,35	6,05	-1,94	6,06	-1,78
ETILBENZENO/MeCN	298,00	5,75	5,88	2,26	5,84	1,57	6,05	5,22	6,06	5,39
1,2-DIMETILBENZENO/MeCN	298,00	6,12	4,60	-24,84	4,54	-25,82	4,71	-23,04	4,69	-23,37

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	MOSC1	ERRO	MOSC2	ERRO	MOSC3	ERRO	MOSC4	ERRO
1,4 DIMETILBENZENO/MeCN	298,00	6,64	5,69	-14,31	5,65	-14,91	5,85	-11,90	5,86	-11,75
DESVIO MÉDIO				15,30		15,77		15,96		15,23

Tabela B.2

Coeficientes de atividade à diluição infinita experimentais e preditos para sistemas de hidrocarbonetos diluídos em dimetilformamida.

$$\text{Desvio Médio} = \left(\frac{100}{N} \right) \sum_i^N \left(\frac{\gamma_{cal}^{\infty} - \gamma_{exp}^{\infty}}{\gamma_{exp}^{\infty}} \right)$$

SOLUTO/SOLVENTE	T(K)	G(Exp.)	MOSC1	ERRO	MOSC2	ERRO	MOSC3	ERRO	MOSC4	ERRO
PENTANO/DMF	293,17	16,70	13,77	-17,54	13,77	-17,54	15,14	-9,34	15,14	-9,34
PENTANO/DMF	297,15	15,11	13,02	-13,83	12,85	-14,96	14,45	-4,37	14,43	-4,50
PENTANO/DMF	313,00	12,80	10,57	-17,42	10,04	-21,56	11,68	-8,75	11,59	-9,45
PENTANO/DMF	426,50	5,80	4,16	-28,28	3,42	-41,03	4,50	-22,41	4,45	-23,28
PENTANO/DMF	298,20	14,10	12,84	-8,94	12,65	-10,28	14,13	0,21	14,10	0,00
PENTANO/DMF	333,20	11,33	8,44	-25,51	7,73	-31,77	9,35	-17,48	9,23	-18,53
HEXANO/DMF	293,00	20,83	17,47	-16,13	17,47	-16,13	19,45	-6,63	19,45	-6,63
HEXANO/DMF	298,00	17,90	16,15	-9,78	15,88	-11,28	18,01	0,61	17,96	0,34
HEXANO/DMF	298,00	18,10	16,15	-10,77	15,88	-12,27	18,01	-0,50	17,96	-0,77
HEXANO/DMF	303,00	17,90	14,98	-16,31	14,50	-18,99	16,72	-6,59	16,64	-7,04
HEXANO/DMF	303,00	17,46	14,98	-14,20	14,50	-16,95	16,72	-4,24	16,64	-4,70
HEXANO/DMF	313,00	15,00	12,99	-13,40	12,25	-18,33	14,55	-3,00	14,42	-3,87
HEXANO/DMF	318,00	12,12	12,15	0,25	12,25	1,07	13,62	12,38	13,48	11,22
HEXANO/DMF	323,00	13,50	11,39	-15,63	10,51	-22,15	12,79	-5,26	12,63	-6,44
HEXANO/DMF	328,00	9,50	10,71	12,74	9,78	2,95	12,03	26,63	11,87	24,95
HEXANO/DMF	333,00	12,15	10,09	-16,95	9,13	-24,86	11,34	-6,67	11,18	-7,98
HEXANO/DMF	333,00	9,07	10,09	11,25	9,13	0,66	11,34	25,03	11,18	23,26
HEXANO/DMF	348,00	7,70	8,55	11,04	13,47	74,94	9,63	25,06	9,47	22,99
HEXANO/DMF	293,00	19,00	17,47	-8,05	17,47	-8,05	19,40	2,11	19,45	2,37
HEXANO/DMF	298,20	17,60	16,15	-8,24	15,88	-9,77	18,01	2,33	17,96	2,05
HEXANO/DMF	313,20	14,70	12,99	-11,63	12,25	-16,67	14,55	-1,02	14,42	-1,90
HEXANO/DMF	333,20	12,00	10,09	-15,92	9,13	-23,92	11,32	-5,67	11,18	-6,83
HEXANO/DMF	303,00	19,00	14,98	-21,16	14,50	-23,68	16,72	-12,00	16,64	-12,42
HEXANO/DMF	308,00	15,40	13,93	-9,55	13,30	-13,64	15,58	1,17	15,47	0,45
HEXANO/DMF	313,00	14,70	12,99	-11,63	12,25	-16,67	14,55	-1,02	14,42	-1,90
HEXANO/DMF	323,00	13,60	11,39	-16,25	10,51	-22,72	12,79	-5,96	12,63	-7,13
HEXANO/DMF	298,00	16,00	16,15	0,94	15,88	-0,75	18,01	12,56	17,96	12,25
HEXANO/DMF	298,00	17,00	16,15	-5,00	15,88	-6,59	18,01	5,94	17,96	5,65
HEXANO/DMF	303,00	16,90	14,98	-11,36	14,50	-14,20	16,72	-1,07	16,64	-1,54
HEXANO/DMF	303,00	19,00	14,98	-21,16	14,50	-23,68	16,72	-12,00	16,64	-12,42
HEXANO/DMF	313,00	17,00	12,99	-23,59	12,25	-27,94	14,55	-14,41	14,42	-15,18
HEXANO/DMF	323,00	15,96	11,39	-28,63	10,51	-34,15	12,79	-19,86	12,63	-20,86
HEXANO/DMF	333,00	10,30	10,09	-2,04	9,13	-11,36	11,34	10,10	11,18	8,54
HEXANO/DMF	333,00	11,50	10,09	-12,26	9,13	-20,61	11,34	-1,39	11,18	-2,78
HEXANO/DMF	308,20	19,00	13,98	-26,42	13,30	-30,00	15,56	-18,11	15,47	-18,58
HEPTANO/DMF	293,00	26,50	22,34	-15,70	22,34	-15,70	25,20	-4,91	25,20	-4,91
HEPTANO/DMF	298,00	20,80	20,47	-1,59	20,09	-3,41	23,12	11,15	23,06	10,87
HEPTANO/DMF	313,00	17,70	16,06	-9,27	15,04	-15,03	18,23	2,99	18,05	1,98
HEPTANO/DMF	323,00	16,30	13,88	-14,85	12,67	-22,27	15,80	-3,07	15,58	-4,42
HEPTANO/DMF	333,00	14,80	12,13	-18,04	10,84	-26,76	13,83	-6,55	13,60	-8,11
HEPTANO/DMF	293,00	24,00	22,34	-6,92	22,34	-6,92	25,20	5,00	25,20	5,00
HEPTANO/DMF	298,20	22,70	20,47	-9,82	20,09	-11,50	23,10	1,76	23,06	1,59
HEPTANO/DMF	313,20	18,90	16,06	-15,03	15,04	-20,42	18,20	-3,70	18,05	-4,50
HEPTANO/DMF	333,20	14,90	12,10	-18,79	10,80	-27,52	13,83	-7,18	13,60	-8,72
HEPTANO/DMF	303,00	20,90	18,82	-9,95	18,15	-13,16	21,29	1,87	21,18	1,34
HEPTANO/DMF	308,00	20,10	17,36	-13,63	16,45	-18,16	19,67	-2,14	19,52	-2,89
HEPTANO/DMF	323,00	17,10	13,88	-18,83	12,67	-25,91	15,80	-7,60	15,58	-8,89
HEPTANO/DMF	308,00	25,00	6,45	-74,20	16,49	-34,04	19,67	-21,32	19,52	-21,92
HEPTANO/DMF	303,00	25,00	18,82	-24,72	18,15	-27,40	21,29	-14,84	21,18	-15,28
HEPTANO/DMF	313,00	22,10	16,06	-27,33	15,04	-31,95	18,23	-17,51	18,05	-18,33
OCTANO/DMF	298,00	24,00	26,02	8,42	25,48	6,17	29,79	24,13	29,69	23,71
OCTANO/DMF	313,00	21,40	19,91	-6,96	18,51	-13,50	22,91	7,06	22,66	5,89
OCTANO/DMF	323,00	19,80	16,97	-14,29	15,32	-22,63	19,55	-1,26	19,26	-2,73

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	MOSC1	ERRO	MOSC2	ERRO	MOSC3	ERRO	MOSC4	ERRO
OCTANO/DMF	333,00	18,60	14,59	-21,56	12,89	-30,70	16,88	-9,25	16,58	-10,86
OCTANO/DMF	293,00	32,80	28,67	-12,59	28,67	-12,59	32,75	-0,15	32,75	-0,15
OCTANO/DMF	293,00	32,20	28,67	-10,96	28,67	-10,96	32,75	1,71	32,75	1,71
OCTANO/DMF	298,20	29,40	26,02	-11,50	25,48	-13,33	29,79	1,33	29,69	0,99
OCTANO/DMF	313,00	24,20	19,91	-17,73	18,51	-23,51	22,91	-5,33	22,66	-6,36
OCTANO/DMF	333,00	18,40	14,59	-20,71	12,89	-29,95	16,88	-8,26	16,58	-9,89
OCTANO/DMF	333,00	18,30	14,59	-20,27	12,89	-29,56	16,88	-7,76	16,58	-9,40
OCTANO/DMF	303,00	28,00	23,71	-15,32	22,79	-18,61	27,20	-2,86	27,03	-3,46
OCTANO/DMF	308,00	25,40	21,69	-14,61	20,48	-19,37	24,92	-1,89	24,71	-2,72
OCTANO/DMF	323,00	21,20	16,94	-20,09	15,32	-27,74	19,55	-7,78	19,26	-9,15
OCTANO/DMF	303,00	32,70	23,71	-27,49	22,79	-30,31	27,20	-16,82	27,03	-17,34
OCTANO/DMF	319,00	28,20	18,20	-35,46	16,70	-40,78	20,64	-26,81	20,57	-27,06
OCTANO/DMF	313,00	28,20	19,91	-29,40	18,51	-34,36	22,91	-18,76	22,66	-19,65
NONANO/DMF	293,00	39,00	36,65	-6,03	36,65	-6,03	42,03	7,77	42,03	7,77
NONANO/DMF	293,00	36,50	36,65	0,41	36,65	0,41	42,03	15,15	42,03	15,15
NONANO/DMF	333,00	23,10	17,49	-24,29	15,26	-33,94	20,33	-11,99	19,95	-13,64
NONANO/DMF	333,00	21,90	17,49	-20,14	15,26	-30,32	20,33	-7,17	19,95	-8,90
NONANO/DMF	298,00	32,40	32,96	1,73	32,22	-0,56	37,80	16,67	37,75	16,51
NONANO/DMF	313,00	28,20	24,58	-12,84	22,69	-19,54	28,43	0,82	28,08	-0,43
DECANO/DMF	313,20	33,80	30,31	-10,33	27,77	-17,84	35,88	6,15	35,40	4,73
DECANO/DMF	333,20	25,90	20,92	-19,23	18,03	-30,39	24,92	-3,78	24,38	-5,87
DECANO/DMF	333,00	24,80	20,94	-15,56	18,20	-26,61	24,92	0,48	24,38	-1,69
DECANO/DMF	333,00	25,90	20,92	-19,23	18,20	-29,73	24,92	-3,78	24,38	-5,87
CICLOHEXANO/DMF	293,00	12,88	10,67	-17,16	10,67	-17,16	11,66	-9,47	11,66	-9,47
CICLOHEXANO/DMF	293,00	13,10	10,67	-18,55	10,67	-18,55	11,66	-10,99	11,66	-10,99
CICLOHEXANO/DMF	298,00	12,00	10,01	-16,58	9,87	-17,75	10,95	-8,75	10,92	-9,00
CICLOHEXANO/DMF	303,00	11,36	9,41	-17,17	9,16	-19,37	10,31	-9,24	10,27	-9,60
CICLOHEXANO/DMF	313,00	11,00	8,38	-23,82	7,99	-27,36	9,20	-16,36	9,14	-16,91
CICLOHEXANO/DMF	318,00	8,13	7,94	-2,34	7,49	-7,87	8,73	7,38	8,65	6,40
CICLOHEXANO/DMF	323,00	10,30	7,54	-26,80	7,05	-31,55	8,29	-19,51	8,21	-20,29
CICLOHEXANO/DMF	328,00	10,00	7,17	-28,30	6,65	-33,50	7,89	-21,10	7,80	-22,00
CICLOHEXANO/DMF	333,00	5,40	6,83	26,48	6,29	16,48	7,52	39,26	7,43	37,59
CICLOHEXANO/DMF	328,00	6,73	7,17	6,54	6,65	-1,19	7,89	17,24	7,80	15,90
CICLOHEXANO/DMF	333,00	9,90	6,83	-31,01	6,29	-36,46	7,52	-24,04	7,43	-24,95
CICLOHEXANO/DMF	348,00	5,37	5,97	11,17	5,39	0,37	6,59	22,72	6,49	20,86
CICLOHEXANO/DMF	308,00	12,30	8,87	-27,89	8,54	-30,57	9,73	-20,89	9,67	-21,38
CICLOHEXANO/DMF	293,00	12,40	10,67	-13,95	10,67	-13,95	11,66	-5,97	11,66	-5,97
CICLOHEXANO/DMF	298,00	11,60	10,01	-13,71	9,87	-14,91	11,66	0,52	10,92	-5,86
CICLOHEXANO/DMF	303,00	11,20	9,41	-15,98	9,16	-18,21	10,31	-7,95	10,27	-8,30
CICLOHEXANO/DMF	308,00	10,30	8,87	-13,88	8,54	-17,09	9,73	-5,53	9,67	-6,12
CICLOHEXANO/DMF	313,00	9,90	8,38	-15,35	7,99	-19,29	9,20	-7,07	9,14	-7,68
CICLOHEXANO/DMF	323,00	9,30	7,54	-18,92	7,05	-24,19	8,29	-10,86	8,21	-11,72
CICLOHEXANO/DMF	333,00	8,00	6,83	-14,63	6,29	-21,38	7,52	-6,00	7,43	-7,13
CICLOHEXANO/DMF	293,00	13,18	10,67	-19,04	10,67	-19,04	11,66	-11,53	11,66	-11,53
CICLOHEXANO/DMF	298,00	8,30	10,01	20,60	9,87	18,92	10,95	31,93	10,92	31,57
CICLOHEXANO/DMF	303,00	12,30	9,41	-23,50	9,16	-25,53	10,31	-16,18	10,27	-16,50
CICLOHEXANO/DMF	313,00	10,70	8,38	-21,68	7,99	-25,33	9,20	-14,02	9,14	-14,58
CICLOHEXANO/DMF	323,00	7,00	7,54	7,71	7,05	0,71	8,29	18,43	8,21	17,29
CICLOHEXANO/DMF	333,00	5,90	6,83	15,76	6,29	6,61	7,52	27,46	7,43	25,93
METILCICLOPENTANO/DMF	293,00	13,41	11,67	-12,98	11,67	-12,98	12,79	-4,62	12,79	-4,62
METILCICLOPENTANO/DMF	298,00	11,30	10,91	-3,45	10,76	-4,78	11,98	6,02	11,96	5,84
METILCICLOPENTANO/DMF	303,00	11,54	10,24	-11,27	9,96	-13,69	11,26	-2,43	11,21	-2,86
METILCICLOPENTANO/DMF	313,00	10,40	9,08	-12,69	8,63	-17,02	10,00	-3,85	9,93	-4,52

TABELA B.2

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	MOSC1	ERRO	MOSC2	ERRO	MOSC3	ERRO	MOSC4	ERRO
METILCICLOPENTANO/DMF	318,00	8,35	8,58	2,75	8,07	-3,35	9,46	13,29	9,38	12,34
METILCICLOPENTANO/DMF	323,00	9,80	8,12	-17,14	7,58	-22,65	8,97	-8,47	8,88	-9,39
METILCICLOPENTANO/DMF	328,00	6,77	7,71	13,88	7,13	5,32	8,52	25,85	8,42	24,37
METILCICLOHEXANO/DMF	333,00	6,38	7,33	14,89	6,73	5,49	8,11	27,12	8,00	25,39
METILCICLOHEXANO/DMF	333,00	9,40	7,33	-22,02	6,73	-28,40	8,11	-13,72	8,00	-14,89
METILCICLOHEXANO/DMF	348,00	5,42	6,37	17,53	5,74	5,90	7,06	30,26	6,95	28,23
METILCICLOHEXANO/DMF	293,00	16,40	14,43	-12,01	14,43	-12,01	15,98	-2,56	15,98	-2,56
METILCICLOHEXANO/DMF	293,00	18,27	14,43	-21,02	14,43	-21,02	15,98	-12,53	15,98	-12,53
METILCICLOHEXANO/DMF	298,00	12,60	13,41	6,43	13,20	4,76	14,87	18,02	14,83	17,70
METILCICLOHEXANO/DMF	303,00	15,49	12,49	-19,37	12,12	-21,76	13,88	-10,39	13,81	-10,85
METILCICLOHEXANO/DMF	313,00	11,60	10,94	-5,69	10,34	-10,86	12,18	5,00	12,08	4,14
METILCICLOHEXANO/DMF	318,00	10,31	10,28	-0,29	9,61	-6,79	11,45	11,06	11,34	9,99
METILCICLOHEXANO/DMF	323,00	10,80	9,68	-10,37	8,96	-17,04	10,80	0,00	10,67	-1,20
METILCICLOHEXANO/DMF	328,00	8,42	9,13	8,43	8,38	-0,48	10,20	21,14	10,07	19,60
METILCICLOHEXANO/DMF	333,00	7,81	8,64	10,63	7,86	0,64	9,66	23,69	9,52	21,90
METILCICLOHEXANO/DMF	333,00	10,30	8,64	-16,12	7,86	-23,69	9,66	-6,21	9,52	-7,57
METILCICLOHEXANO/DMF	348,00	6,49	7,40	14,02	6,59	1,54	8,29	27,73	8,15	25,58
METILCICLOHEXANO/DMF	293,00	15,40	14,43	-6,30	14,43	-6,30	15,98	3,77	15,98	3,77
METILCICLOHEXANO/DMF	298,00	14,10	13,41	-4,89	13,20	-6,38	14,87	5,46	14,83	5,18
METILCICLOHEXANO/DMF	313,00	11,80	10,94	-7,29	10,34	-12,37	12,18	3,22	12,08	2,37
METILCICLOHEXANO/DMF	333,00	9,70	8,64	-10,93	7,86	-18,97	9,66	-0,41	9,52	-1,86
METILCICLOHEXANO/DMF	303,00	13,10	12,49	-4,66	12,12	-7,48	13,88	5,95	13,81	5,42
METILCICLOHEXANO/DMF	308,00	12,40	11,67	-5,89	11,17	-9,92	12,98	4,68	12,90	4,03
METILCICLOHEXANO/DMF	323,00	11,30	9,68	-14,34	8,96	-20,71	10,80	-4,42	10,67	-5,58
METILCICLOHEXANO/DMF	293,00	18,17	14,43	-20,58	14,43	-20,58	15,98	-12,05	15,98	-12,05
METILCICLOHEXANO/DMF	303,00	15,70	12,49	-20,45	12,12	-22,80	13,88	-11,59	13,81	-12,04
METILCICLOHEXANO/DMF	313,00	13,60	10,94	-19,56	10,34	-23,97	12,18	-10,44	12,08	-11,18
METILCICLOHEXANO/DMF	308,00	15,70	11,67	-25,67	11,17	-28,85	12,98	-17,32	12,90	-17,83
ETILCICLOHEXANO/DMF	293,20	21,60	19,75	-8,56	19,75	-8,56	22,22	2,87	22,22	2,87
ETILCICLOHEXANO/DMF	298,20	19,60	18,16	-7,35	17,85	-8,93	20,46	4,39	20,40	4,08
ETILCICLOHEXANO/DMF	313,20	16,40	14,38	-12,32	13,51	-17,62	16,28	-0,73	16,13	-1,65
ETILCICLOHEXANO/DMF	333,20	12,90	10,95	-15,12	9,86	-23,57	12,48	-3,26	12,29	-4,73
ETILCICLOHEXANO/DMF	303,00	19,10	16,76	-12,25	16,19	-15,24	18,90	-1,05	18,80	-1,57
ETILCICLOHEXANO/DMF	308,00	17,40	15,51	-10,86	14,75	-15,23	17,52	0,69	17,39	-0,06
ETILCICLOHEXANO/DMF	313,00	17,50	14,40	-17,71	13,51	-22,80	16,28	-6,97	16,13	-7,83
ETILCICLOHEXANO/DMF	323,00	14,80	12,51	-15,47	11,45	-22,64	14,18	-4,19	14,00	-5,41
ETILCICLOHEXANO/DMF	303,00	20,90	16,76	-19,81	16,19	-22,54	18,90	-9,57	18,80	-10,05
ETILCICLOHEXANO/DMF	308,00	20,90	15,51	-25,79	14,75	-29,43	17,52	-16,17	17,39	-16,79
BENZENO/DMF	313,00	2,70	1,86	-31,11	1,82	-32,59	1,90	-29,63	1,89	-30,00
BENZENO/DMF	313,00	1,40	1,86	32,86	1,82	30,00	1,90	35,71	1,89	35,00
BENZENO/DMF	318,00	1,28	1,83	42,97	1,78	39,06	1,87	46,09	1,86	45,31
BENZENO/DMF	323,00	3,38	1,80	-46,75	1,75	-48,22	1,84	-45,56	1,83	-45,86
BENZENO/DMF	323,00	1,38	1,80	30,43	1,75	26,81	1,84	33,33	1,83	32,61
BENZENO/DMF	328,00	2,80	1,77	-36,79	1,72	-38,57	1,82	-35,00	1,80	-35,71
BENZENO/DMF	328,00	1,66	1,77	6,63	1,72	3,61	1,82	9,64	1,80	8,43
BENZENO/DMF	333,00	1,38	1,75	26,81	1,69	22,46	1,79	29,71	1,78	28,99
BENZENO/DMF	333,00	1,17	1,75	49,57	1,69	44,44	1,79	52,99	1,78	52,14
BENZENO/DMF	348,00	1,18	1,68	42,37	1,62	37,29	1,72	45,76	1,71	44,92
BENZENO/DMF	308,00	1,52	1,89	24,34	1,86	22,37	1,93	26,97	1,92	26,32
BENZENO/DMF	333,00	1,54	1,75	13,64	1,69	9,74	1,79	16,23	1,78	15,58
BENZENO/DMF	293,00	1,47	1,99	35,37	1,99	35,37	2,04	38,78	2,04	38,78
BENZENO/DMF	298,00	1,47	1,95	32,65	1,94	31,97	2,00	36,05	2,00	36,05
BENZENO/DMF	313,00	1,43	1,86	30,07	1,82	27,27	1,90	32,87	1,89	32,17

SOLUTO/SOLVENTE	T(k)	G(Exp.)	MOSC1	ERRO	MOSC2	ERRO	MOSC3	ERRO	MOSC4	ERRO
BENZENO/DMF	303,00	1,45	1,92	32,41	1,90	31,03	1,96	35,17	1,96	35,17
BENZENO/DMF	308,00	1,43	1,89	32,17	1,86	30,07	1,93	34,97	1,92	34,27
BENZENO/DMF	293,00	1,54	1,99	29,22	1,99	29,22	2,04	32,47	2,04	32,47
BENZENO/DMF	298,00	1,29	1,95	51,16	1,94	50,39	2,00	55,04	2,00	55,04
BENZENO/DMF	298,00	1,40	1,95	39,29	1,94	38,57	2,00	42,86	2,00	42,86
BENZENO/DMF	298,00	1,42	1,95	37,32	1,94	36,62	2,00	40,85	2,00	40,85
BENZENO/DMF	303,00	1,52	1,92	26,32	1,90	25,00	1,96	28,95	1,96	28,95
BENZENO/DMF	303,00	1,34	1,92	43,28	1,90	41,79	1,96	46,27	1,96	46,27
BENZENO/DMF	313,00	1,47	1,86	26,53	1,82	23,81	1,90	29,25	1,89	28,57
BENZENO/DMF	313,00	1,36	1,86	36,76	1,82	33,82	1,90	39,71	1,89	38,97
TOLUENO/DMF	298,00	2,05	2,61	27,32	2,59	26,34	2,69	31,22	2,68	30,73
TOLUENO/DMF	298,00	4,00	2,61	-34,75	2,59	-35,25	2,69	-32,75	2,68	-33,00
TOLUENO/DMF	313,00	3,90	2,42	-37,95	2,35	-39,74	2,50	-35,90	2,48	-36,41
TOLUENO/DMF	313,00	2,00	2,42	21,00	2,35	17,50	2,50	25,00	2,48	24,00
TOLUENO/DMF	323,00	2,00	2,31	15,50	2,22	11,00	2,39	19,50	2,37	18,50
TOLUENO/DMF	328,00	3,70	2,26	-38,92	2,17	-41,35	2,34	-36,76	2,31	-37,57
TOLUENO/DMF	333,00	2,00	2,21	10,50	2,11	5,50	2,29	14,50	2,26	13,00
TOLUENO/DMF	293,20	2,11	2,67	26,54	2,67	26,54	2,77	31,28	2,76	30,81
TOLUENO/DMF	298,20	2,00	2,61	30,50	2,59	29,50	2,69	34,50	2,68	34,00
TOLUENO/DMF	313,20	1,80	2,41	33,89	2,34	30,00	2,50	38,89	2,48	37,78
TOLUENO/DMF	333,20	2,00	2,21	10,50	2,11	5,50	2,29	14,50	2,26	13,00
TOLUENO/DMF	303,00	1,95	2,54	30,26	2,50	28,21	2,62	34,36	2,61	33,85
TOLUENO/DMF	308,00	1,83	2,48	35,52	2,43	32,79	2,56	39,89	2,54	38,80
PENTENO-1/DMF	293,00	8,00	6,88	-14,00	6,88	-14,00	7,36	-8,00	7,36	-8,00
PENTENO-1/DMF	298,00	7,30	6,53	-10,55	6,45	-11,64	6,99	-4,25	6,98	-4,38
PENTENO-1/DMF	313,00	6,56	5,65	-13,87	5,42	-17,38	6,07	-7,47	6,02	-8,23
PENTENO-1/DMF	298,20	7,18	6,50	-9,47	6,43	-10,45	6,99	-2,65	6,98	-2,79
PENTENO-1/DMF	333,20	6,30	4,78	-24,13	4,45	-29,37	5,15	-18,25	5,08	-19,37
PENTENO-2/DMF	293,00	7,00	6,43	-8,14	6,43	-8,14	6,87	-1,86	6,87	-1,86
PENTENO-2/DMF	313,00	6,30	5,32	-15,56	5,10	-19,05	5,70	-9,52	5,66	-10,16
PENTENO-2/DMF	333,00	5,70	4,52	-20,70	4,22	-25,96	4,86	-14,74	4,80	-15,79
HEXENO-1/DMF	293,00	9,60	8,94	-6,88	8,94	-6,88	9,69	0,94	9,70	1,04
HEXENO-1/DMF	313,00	7,70	7,11	-7,66	6,76	-12,21	7,74	0,52	7,67	-0,39
HEXENO-1/DMF	333,00	6,70	5,84	-12,84	5,37	-19,85	6,39	-4,63	6,29	-6,12
HEPTENO-1/DMF	293,00	12,20	11,15	-8,61	11,16	-8,52	12,23	0,25	12,24	0,33
HEPTENO-1/DMF	313,00	8,90	8,60	-3,37	8,14	-8,54	9,49	6,63	9,40	5,62
HEPTENO-1/DMF	333,00	8,10	6,89	-14,94	6,27	-22,59	7,63	-5,80	7,51	-7,28
OCTENO-1/DMF	293,00	15,50	14,35	-7,42	14,37	-7,29	15,95	2,90	15,97	3,03
OCTENO-1/DMF	313,00	12,60	10,69	-15,16	10,05	-20,24	11,96	-5,08	11,83	-6,11
OCTENO-1/DMF	333,00	10,20	8,32	-18,43	7,48	-26,67	9,34	-8,43	9,18	-10,00
DECENO-1/DMF	293,00	27,20	23,01	-15,40	23,06	-15,22	26,23	-3,57	26,28	-3,38
DECENO-1/DMF	313,00	23,10	16,02	-30,65	14,86	-35,67	18,39	-20,39	18,18	-21,30
DECENO-1/DMF	333,00	17,80	11,77	-33,88	10,34	-41,91	13,58	-23,71	13,30	-25,28
CICLOHEXENO/DMF	293,00	6,00	5,90	-1,67	5,90	-1,67	6,30	5,00	6,30	5,00
CICLOHEXENO/DMF	313,00	5,30	4,93	-6,98	4,74	-10,57	5,28	-0,38	5,24	-1,13
CICLOHEXENO/DMF	333,00	4,90	4,22	-13,88	3,95	-19,39	4,53	-7,55	4,48	-8,57
CICLOHEXENO/DMF	298,00	4,15	5,63	35,66	5,56	33,98	6,01	44,82	6,00	44,58
CICLOHEXENO/DMF	333,00	3,30	4,22	27,88	3,95	19,70	4,53	37,27	4,48	35,76
ETILBENZENO/DMF	293,00	3,30	3,76	13,94	3,76	13,94	3,95	19,70	3,94	19,39
ETILBENZENO/DMF	298,00	2,70	3,62	34,07	3,58	32,59	3,80	40,74	3,79	40,37
ETILBENZENO/DMF	303,00	2,60	3,49	34,23	3,42	31,54	3,67	41,15	3,65	40,38
ETILBENZENO/DMF	308,00	2,40	3,37	40,42	3,27	36,25	3,54	47,50	3,52	46,67
ETILBENZENO/DMF	313,00	2,20	3,26	48,18	3,14	42,73	3,43	55,91	3,39	54,09

APÊNDICE C

LISTA DE SÍMBOLOS

- a_{kl} = Parâmetros de interação entre as moléculas k e l
 a_{ij} = Parâmetros de interação entre as moléculas i e j, nos modelos de composição local
C = Parâmetro ajustado empiricamente na equação de Wilson
 u_{ll} , u_{mm} , u_{lm} = Energias de interação relacionados com as moléculas l – l, m – m e l – m
 f_i^V = Fugacidade do componente i na fase vapor
 f_i^o = Fugacidade do componente i no estado padrão de referência
 f_i^S = Fugacidade do componente i no estado padrão
 G_{ij} = Parâmetros do modelo NRTL, função dos parâmetros α_{ij} e τ_{ij}
 V_i = Volume molar do componente i na fase líquida
P = Pressão total do sistema
 P^S = Pressão de saturação
 λ_{ij} = Parâmetros relacionados com as energias de interação entre as moléculas i e j
 τ_{ij} = Parâmetros de interação binário dos modelos NRTL e UNIQUAC
 α_{ij} = Parâmetro de interação do modelo NRTL, ajustado empiricamente

MODELO ASOG

- a_{kl} = Parâmetros de interação de grupos do modelo ASOG
 m_{kl} , n_{kl} = Parâmetros de grupo do ASOG
 X_l = Fração molar do grupo l
 x_i = Fração molar do componente i na fase líquida
 v_i^{FH} = Números de átomos diferentes de hidrogênio na molécula i
 v_{ki} = Números de átomos diferentes de hidrogênio no grupo k da molécula i
 v_l = Números de átomos diferentes de hidrogênio no grupo l
 v_k = Números de átomos diferentes de hidrogênio no grupo k
 γ_i = Coeficiente de atividade do componente i na temperatura T
 γ_i^{FH} = Contribuição combinatorial para o coeficiente de atividade
 γ_i^G = Contribuição residual para o coeficiente de atividade

Γ_k = Coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução definida na temperatura T

$\Gamma_k^{(i)}$ = Coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução de referência contendo apenas o componente i

$l, m = 1, 2, 3, \dots, N$ (Números de grupos na solução)

Modelo UNIFAC

a_{mn} = Parâmetros de iteração de grupos resultantes das iterações entre os grupos m e n do UNIFAC original

a_{kl} = Parâmetros de iteração de grupos resultantes das iterações entre os grupos k e l do UNIFAC (Larsen)

$a_{kl,i}$ = Parâmetros de grupos resultantes das iterações entre os grupos k e l do UNIFAC(Larsen)

r_i = Parâmetro de volume do componente i

R_k = Parâmetro de volume do grupo k

q_i = Parâmetro e área do componente i

Q_k = Parâmetro de área do grupo k

T = Temperatura da solução

T_o = Temperatura de referência

X_m = Fração molar do grupo m

x_i = Fração molar do componente i na fase líquida

γ_i = Coeficiente de atividade do componente i na temperatura T

γ_i^C = Contribuição combinatorial para o coeficiente de atividade

γ_i^R = Contribuição residual para o coeficiente de atividade

Φ_i = Fração de volume molecular do componente i

Θ_i = Fração de área molecular do componente i

Θ_i = Fração de área do grupo m em uma dada solução

v_{ki} = Números de grupo do tipo k no componente i

v_{mj} = Números de grupo do tipo m no componente j

v_{ni} = Números de grupo do tipo n no componente i

Γ_k = Coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução definida em uma temperatura T

$\Gamma_k^{(i)}$ = Coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução de referência contendo apenas o componente i em uma temperatura T

Ψ_{mn} = Parâmetros de interação entre os grupos m e n

ψ_i = Fração de volume molecular do componente i em uma dada solução para o UNIFAC modificado de Larsen e Kikic

z = Número de coordenação do modelo UNIFAC, usualmente igual a 10.

Modelo MOSCED

α = Parâmetro de acidez do modelo MOSCED

β = Parâmetro de basicidade do modelo MOSCED

C, C_{ij} = Densidade de energia coesiva, cal/m³

C_τ , C_α , C_β = Constantes usadas no cálculo de τ , α e β no modelo MOSCED

no. C=C = Número de duplas ligações carbono – carbono

no. $C_{\text{átomos}}$ = Números de átomos de carbono, exceto aqueles em grupos funcionais, em uma molécula

aa = termo de interação na expressão de d_{12}

σ = Raiz quadrada da densidade de energia coesiva

ΔH^V = Energia de vaporização, cal/mol

γ^∞ = Coeficiente de atividade à diluição infinita

G^E = Energia de excesso de Gibbs

λ = Parâmetro de dispersão do modelo MOSCED

Φ_i = Fração de volume no modelo MOSCED

n_D = Índice de refração

ψ = Parâmetro polar de assimetria do modelo MOSCED

q = Parâmetro de indução do modelo MOSCED

R = Constante dos gases

T = Temperatura Kelvin ou Celsius

τ = Parâmetro polar do modelo MOSCED

ξ = Fator de assimetria de hidrogênios ligados no modelo MOSCED

E_1 = Energias de interação entre moléculas na fase líquida