

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**UNIFAC-CAMPINAS: UM NOVO MODELO UNIFAC PARA
A PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.**

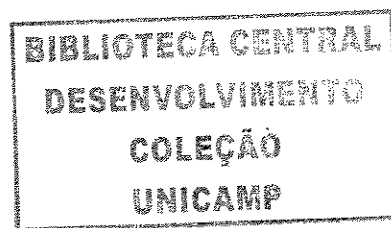
Autora: Geormenny Rocha dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Martin Aznar

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Agosto / 2005



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	Sa59u
V	EX
TOVBO BC	66101
16-P-0008605	
C ☐	D ☒
PREÇO	11,00
DATA	26/10/05
Nº CPD	

12ib.id. 366704

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sa59u Santos, Geormenny Rocha dos
UNIFAC-Campinas: um novo modelo UNIFAC para
a predição do equilíbrio líquido-líquido / Geormenny
Rocha dos Santos.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Martin Aznar
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Termodinâmica. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3.
Química quântica. I. Aznar, Martin. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. III. Título.

Titulo em Inglês: UNIFAC-Campinas: a new UNIFAC model for the prediction to the
liquid-liquid equilibrium

Palavras-chave em Inglês: Thermodynamics, Liquid-liquid equilibrium, UNIFAC,
Quantum chemistry

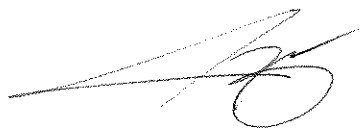
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora: Silvana Mattedi e Silva, Marcelo Castier, Antônio José de Almeida
Meirelles e Maria Regina Wolf Maciel

Data da defesa: 01/08/2005

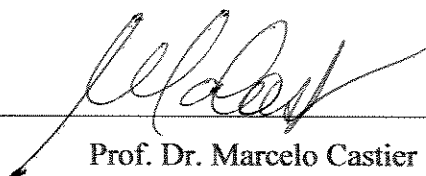
Tese de Doutorado defendida por Geormenny Rocha dos Santos e aprovada em 01 de agosto de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



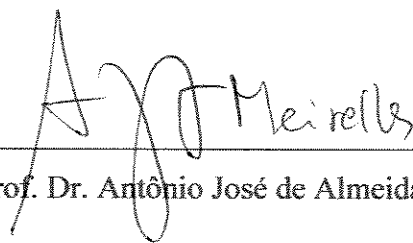
Prof. Dr. Martin Aznar – Orientador



Prof. Dra. Silyana Mattedi e Silva



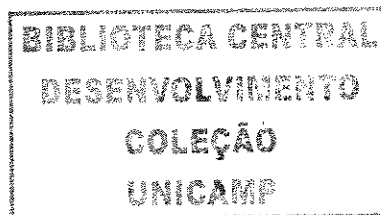
Prof. Dr. Marcelo Castier



Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel



Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'A' followed by a circle and a horizontal line extending to the right.

Prof. Dr. Martin Aznar – Orientador

Aos meus pais, Miguel e Osvaldina, com muito carinho.

“Seja lá o que você saiba fazer ou sonhe que saiba, comece a fazê-lo.

Existe gênio, poder e magia na audácia”.

(von Goethe)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Martin Aznar, por todos os anos de orientação e amizade.

À Prof. Dra. Maria Eugénia Macedo pela agradável acolhida e por ser a minha tutora académica durante a minha estada em Portugal.

Ao Prof. Dr. Simão Pedro Pinho, pelas sugestões que contribuíram para a melhoria deste trabalho.

Aos amigos do LEF, Rogério Sé, Pedro Arce, Rílvia Santiago, Raquel Maduro pelos bons momentos de convivência, estudos e companheirismo.

Aos amigos do LPT, Marlus Rolemberg, Laura Muñoz e Marcus Mafra pelos anos de companheirismo e de apoio em todos os momentos.

Aos amigos do LSRE/FEUP (Porto/Portugal), Luisa Alexandre, Olga Ferreira, Adriano Ribeiro, Tiago Mayor, Roxane Rosmaninho, Nuno Ratola, pelo caloroso apoio e acolhida em Portugal durante o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão de bolsa.

Ao apoio financeiro do Progama Alþan – Programa de Bolsas de Alto nível da União Europeia para a América Latina, número de identificação E03D09468BR.

RESUMO

Modelos termodinâmicos capazes de prever dados de equilíbrio são indispensáveis na síntese e projeto de plantas e de processos químicos, pois pode ser observado, com muita frequência, que poucos ou nenhum dado experimental estão disponíveis a custos acessíveis para as misturas a serem consideradas. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo desenvolver uma nova versão do modelo UNIFAC (*Universal Quasi Chemical Functional-Group Activity Coefficient*) para cálculo do coeficiente de atividade capaz de prever dados de equilíbrio líquido-líquido e avaliar o desempenho deste método em representar tais dados de equilíbrio em substituição aos modelos de contribuição de grupo tradicionais.

As modificações apresentadas para o modelo UNIFAC consistem em: (1) utilizar uma nova forma para o termo combinatorial, eliminando a correção de Staverman-Guggenheim; (2) fazer escolha criteriosa dos grupos funcionais com base em cálculos quânticos *ab initio* (grupos-*ab initio*)

Os parâmetros de volume e área de grupos utilizados no modelo são calculados com base nos volumes e áreas superficiais de cada componente calculados utilizando modelo de solvatação PCM (*Polarizable Continuum model*).

O novo modelo foi avaliado fazendo comparações entre suas previsões dos dados de equilíbrio líquido-líquido e as previsões obtidas com os modelos: UNIFAC-original com parâmetros de Magnussen e colaboradores, UNIFAC-Dortmund e UNIFAC-Lyngby, utilizando um banco de dados contendo 334 sistemas, binários e ternários, em equilíbrio líquido-líquido e dados de equilíbrio líquido-líquido envolvendo aminoácidos determinados experimentalmente neste trabalho.

Palavras-chaves: Termodinâmica, equilíbrio líquido-líquido, UNIFAC, química quântica.

ABSTRACT

Thermodynamic models that are capable of predicting equilibrium data are indispensable in the synthesis and project design of chemical plants and processes, since it is often the case that few or no experimental data are available within reasonable costs for the mixtures under study. Therefore, the objective of this work is to develop a new version of the Universal Quasi Chemical Functional-Group Activity Coefficient (UNIFAC) model to calculate the activity coefficient capable of predicting liquid-liquid equilibrium data, and to evaluate the model's effectiveness in representing these data as compared to the traditional group contribution methods.

The modifications to the UNIFAC model implemented in this work consisted in: (1) utilizing a new form for the combinatorial term, by eliminating the Staverman-Guggenheim correction; (2) choosing the functional groups by a judicious examination of *ab initio* quantum calculus results (*ab initio*-groups).

The volume and area parameters of the groups utilized in the model are calculated taking into account the volumes and surface areas of each component, by using the solvation *Polarizable Continuum Model* (PCM).

The new model was evaluated by comparing its predicted equilibrium liquid-liquid data values to those predicted by the following models: original-UNIFAC with parameters of Magnussen and collaborators, UNIFAC-Dortmund, and UNIFAC-Lyngby. This evaluation utilized a data base comprised of 400 systems, binary and ternary, for liquid-liquid equilibrium, and liquid-liquid equilibrium data involving amino acids experimentally determined in this work.

Key-words: Thermodynamics, Liquid-liquid equilibrium, UNIFAC, quantum chemistry.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
SUMÁRIO.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xv
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2. MODELOS TERMODINÂMICOS.....	5
2.1. Métodos de contribuição de grupo.....	6
2.2. Modelos que utilizam métodos de contribuição de grupo.....	7
2.3. Modelo UNIFAC.....	7
2.3.1. Desenvolvimento do UNIFAC.....	10
2.3.2. Uso do UNIFAC.....	12
2.3.3. Modificações do modelo UNIFAC.....	14
2.4. MODELO PROPOSTO: UNIFAC-CAMPINAS.....	21
CAPÍTULO 3. NOVOS GRUPOS FUNCIONAIS.....	25
3.1. Definição dos grupos.....	25
3.2. Efeitos de proximidade dos grupos e outros efeitos intramoleculares.....	26
3.3. Metodologia utilizada na determinação dos grupos.....	27
3.4. Química Quântica.....	29
3.4.1. A equação de Schrodinger.....	30
3.4.2. Separação dos movimentos moleculares.....	32

3.4.3. Método Hartree-Fock.....	33
3.4.4. Orbitais atômicos na teoria dos orbitais moleculares.....	36
3.4.5. Funções de base.....	36
3.4.5.1. Funções gaussianas.....	37
3.4.5.2. Métodos de contração.....	39
3.4.6. Proposta para a determinação dos grupos funcionais.....	41
CAPÍTULO 4. DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS.....	45
4.1. Resultados e discussões.....	47
CAPÍTULO 5. PARÂMETROS ESTRUTURAIS DE COMPONENTES PUROS.....	75
5.1.determinação dos parâmetros de área e volume de grupos.....	75
5.1.1. Propriedades de átomos em moléculas: métodos para a determinação do volume molecular e área superficial.....	77
5.1.2. Determinação do volume molecular e área superficial	82
CAPÍTULO 6. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE EQUILÍBRIO.....	103
6.1. equilíbrio líquido-líquido envolvendo aminoácidos.....	104
6.1.1. aminoácidos e sua importância na nutrição.....	105
6.1.2. estereoisomerismo de aminoácidos.....	106
6.2. metodologia experimental.....	107
6.2.1. origem e pureza das substâncias.....	107
6.2.2. equipamentos e materiais.....	108
6.2.3. metodologia de análise dos dados de ELL.....	112
6.3. análise dos resultados.....	116
CAPÍTULO 7. CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE DADOS.....	125
7.1. estimativa de parâmetros e predição para o modelo UNIFAC-CAMPINAS.....	125

7.2. Resultados e Discussões.....	127
CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES.....	173
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	175

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. A idéia da contribuição por grupos.....	6
Figura 2.2. Matriz de parâmetros do UNIFAC.....	11
Figura 2.3. Unificação do modelo UNIFAC.....	16
Figura 4.1. Otimização da geometria do triisobutileno.....	45
Figura 4.2. Grupos ab initio propostos para o etanol	46
Figura 5.1. Superfície acessível e superfície molecular de uma molécula	79
Figura 5.2. Modelo de campo de reação de Onsager	81
Figura 5.3. Modelo de meio contínuo polarizável.....	82
Figura 5.4. Superfície de resposta fornecida pelo GAMESS para o metileno (Estrutura visualizada com o software Molden).....	84
Figura 5.5. Molécula de n-propano e grupo CH ₂ isolado	85
Figura 6.1. Estrutura comum dos aminoácidos (asterisco significa um carbono assimétrico).....	106
Figura 6.2. Célula de equilíbrio.....	109
Figura 6.3. Câmara com controle de temperatura	110
Figura 6.4. Cromatógrafo Varian	111
Figura 6.5. Cromatógrafo Varian e computador interligados.....	111
Figura 6.6. Diagrama de fases do sistema 1-butanol/etanol/água com dados deste trabalho e da literatura (□ SOLOMKO et al., 1962; Δ RUIZ et al., 1984; ○ RUIZ et al., 1986; + VAN BERLO et al., 1997; ■ este trabalho).....	114
Figura 6.7. Coeficiente de partição da glicina à 25°C no sistema 1-butanol/água (■ este trabalho, ○ Gude et al. 1996).....	116

Figura 6.8. Coeficiente de partição da glicina a 40°C nos sistemas 1-butanol/água, sec-butanol/água e iso-butanol/água..	Figura 6.12. Coeficiente de partição da glicina a 35 °C e 45 °C no sistema 1-propanol/água.....	121
Figura 6.9. Coeficiente de partição da DL-alanina a 40 °C nos sistemas 1-butanol/água, sec-butanol/água e iso-butanol/água		121
Figura 6.10. Coeficiente de partição da L-leucina a 40 °C nos sistemas 1-butanol/água, sec-butanol/água e iso-butanol/água		122
Figura 6.11. Coeficiente de partição da DL-norvalina a 40 °C nos sistemas sec-butanol/água e iso-butanol/água.....		122
Figura 6.12. Coeficiente de partição da glicina a 35 °C e 45 °C no sistema 1-propanol/água		123
Figura 7.1. Matriz de parâmetros ajustados para o modelo UNIFAC-Campinas utilizando grupos <i>ab initio</i>		128
Figuras 7.2. Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema metanol/nonano e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.....		132
Figuras 7.3a. Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ciclohexano/ciclopentano/metanol ⁽⁹⁾ a 25°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas e UNIFAC-Ile.....		133
Figuras 7.3b. Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ciclohexano/ciclopentano/metanol ⁽⁹⁾ a 25°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.....		134
Figuras 7.4. Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema 1-butanol/etanol/água a 25°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.....		137

Figuras 7.5. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema triisobutileno/tert-butanol/água ⁽²³⁾ a 60°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.....	140
Figuras 7.6. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema isopreno/3-metil-3-buten-1-ol/água a 15°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.....	141
Figuras 7.7. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema benzeno/2-propanol/água à 60°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.....	145
Figuras 7.8. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema etilbenzeno/fenol/água à 25°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.....	148
Figuras 7.9. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema tolueno/ác. propiônico/água ⁽⁹⁴⁾ a 25°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.....	152
Figuras 7.10. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema dibutil éter/1-butanol/água ⁽¹⁰⁴⁾ a 20°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.....	154
Figuras 7.11. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema 1-butanol/acetona/água ⁽¹¹³⁾ a 20°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.....	156
Figuras 7.12. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema acetato de butila/1-propanol/água a 20°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.....	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Esquema representando o conjunto de base 3-21 G para o carbono (C: $1s^2, 2s^2, 2p^2$).....	41
Tabela 4.1. Distribuição de cargas eletrônicas em alcanos de cadeia normal	48
Tabela 4.2. Distribuição de cargas eletrônicas em alcanos de cadeia ramificada	49
Tabela 4.3. Distribuição de cargas eletrônicas em alcanos cíclicos	51
Tabela 4.4. Distribuição de cargas eletrônicas em alcenos.....	52
Tabela 4.5. Distribuição de cargas eletrônicas em alcenos cíclicos.....	54
Tabela 4.6. Distribuição de cargas eletrônicas em alcinos	56
Tabela 4.7. Distribuição de cargas eletrônicas em álcoois primários	57
Tabela 4.8. Distribuição de cargas eletrônicas em álcoois primários ramificados.....	59
Tabela 4.9. Distribuição de cargas eletrônicas em álcoois secundários.....	60
Tabela 4.10. Distribuição de cargas eletrônicas em álcoois terciários.....	61
Tabela 4.11. Distribuição de cargas eletrônicas em aromáticos.....	62
Tabela 4.12. Distribuição de cargas eletrônicas em ésteres.....	63
Tabela 4.13. Distribuição de cargas eletrônicas em ésteres.....	64
Tabela 4.14. Distribuição de cargas eletrônicas em ácidos	65
Tabela 4.15. Distribuição de cargas eletrônicas em aminoácidos	67
Tabela 4.16. Distribuição de cargas eletrônicas em éteres	69
Tabela 4.17. Distribuição de cargas eletrônicas em cetonas.....	71
Tabela 4.18. Distribuição de cargas eletrônicas em aldeídos	73
Tabela 4.19. Comparação entre grupos funcionais	74

Tabela 5.1. Comparação entre os volumes moleculares calculados e os volume molares medidos	83
Tabela 5.2. Volumes moleculares da água e dos grupos CH_n	87
Tabela 5.3. Áreas superficiais da água e dos grupos CH_n	88
Tabela 5.4. Volumes moleculares dos grupos cCH_n	89
Tabela 5.5. Áreas superficiais da água e dos grupos cCH_n	89
Tabela 5.6. Volumes moleculares dos grupos $=\text{CH}_n$	90
Tabela 5.7. Áreas superficiais dos grupos $=\text{CH}_n$	90
Tabela 5.8. Volumes moleculares dos grupos CH_nOH	91
Tabela 5.9. Áreas superficiais dos grupos CH_nOH	92
Tabela 5.10. Volumes moleculares dos grupos aCH_n e aCOH	93
Tabela 5.11. Áreas superficiais dos grupos aCH_n e aCOH	93
Tabela 5.12. Volumes moleculares dos grupos HCOOH e CH_nCOOH	94
Tabela 5.13. Áreas superficiais dos grupos HCOOH e CH_nCOOH	94
Tabela 5.14. Volumes moleculares dos grupos $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ e $\text{CH}_n\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	95
Tabela 5.15. Áreas superficiais dos grupos $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ e $\text{CH}_n\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	95
Tabela 5.16. Volumes moleculares dos grupos $\text{CH}_n\text{COOCH}_m$ e $\text{CH}_n\text{COOCH}_m=$	96
Tabela 5.17. Áreas superficiais dos grupos $\text{CH}_n\text{COOCH}_m$ e $\text{CH}_n\text{COOCH}_m=$	96
Tabela 5.18. Volumes moleculares dos grupos CH_nOCH_m	97
Tabela 5.19. Áreas superficiais dos grupos CH_nOCH_m	98
Tabela 5.20. Volumes moleculares dos grupos CH_nOCH_m	99
Tabela 5.21. Áreas superficiais dos grupos CH_nCOCH_m	99
Tabela 5.22. Volumes moleculares dos grupos HCOH e COH	100

Tabela 5.23. Áreas superficiais dos grupos HCOH e COH.....	100
Tabela 5.24. Parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k) superficial.....	101
Tabela 6.1. Nomenclatura dos aminoácidos	105
Tabela 6.2. Origem e pureza das substâncias	108
Tabela 6.4. Composição das fases coexistentes do sistema 1-butanol (1)/etanol(2)/água (3) a 25°C	114
Tabela 6.5. Composição das fases coexistentes do sistema água (1)/1-butanol (2)/glicina (3) a 25 °C	115
Tabela 6.6. Dados de partição do aminoácido (i) em água (1)/1-butanol (2) a 40 °C.....	117
Tabela 6.7. Dados de partição do aminoácido (i) em água (1)/sec-butanol (2) a 40 °C....	118
Tabela 6.8. Dados de partição do aminoácido (i) em água (1)/isobutanol (2) a 40 °C ...	119
Tabela 6.9. Dados de partição do aminoácido (i) em água (1)/1-propanol (2).....	120
Tabela 7.1. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para sistemas do tipo álcool/álcool/hidrocarboneto acíclico e álcool/álcool/ hidrocarboneto cíclico	130
Tabela 7.2. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/álcool e água/álcool/alceno.....	135
Tabela 7.3. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/álcool e água/álcool/alceno.....	139
Tabela 7.4. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/aromático e água/aromático/alceno.....	142

Tabela 7.5. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-Ill para os sistemas do tipo água/aromático/fenol.....	147
Tabela 7.6. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-Ill para os sistemas do tipo água/ácido/aromático e água/ácido/alceno.....	149
Tabela 7.7. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-Ill para os sistemas do tipo água/álcool/éter.....	153
Tabela 7.8. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-Ill para os sistemas do tipo água/álcool/cetona	155
Tabela 7.9. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-Ill para os sistemas do tipo água/álcool/aromático e água/álcool/éster	157
Tabela 7.10. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-Ill para os sistemas do tipo água/álcool/aminoácido.....	161
Tabela 7. 11. Parâmetros de interação de grupo para o modelo UNIFAC-Campinas	163
Tabela 7.12. Comparação entre os modelos UNIFAC.....	165

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A separação de misturas fluidas constitui um dos principais objetivos da engenharia química. A síntese e dimensionamento de processos de separação, a seleção de solventes apropriados, a escolha da seqüência de separação ótima e condições de operação para as diferentes unidades de separação requerem o conhecimento de dados confiáveis do equilíbrio de fases como uma função da temperatura, pressão e composição. Quando estas informações são limitadas ou inexistentes, o equilíbrio de fases pode ser calculado por meio do coeficiente de atividade ou fugacidade em modelos termodinâmicos que utilizam métodos preditivos como o ASOG (DERR e DEAL, 1969; TOCHIGI e KOJIMA, 1979) e o UNIFAC (FREDENSLUND *et al.*, 1975; 1977).

Nos cálculos do equilíbrio líquido-líquido, os valores dos coeficientes de atividade funcionam como uma medida do desvio da idealidade dos componentes em solução. A não idealidade é atribuída às diferenças entre as forças intermoleculares presentes na mistura e às diferenças entre a forma e tamanho das moléculas dos componentes. A ocorrência de regiões de miscibilidade parcial é provocada pelo comportamento não ideal da mistura.

O modelo UNIFAC (UNIQUE Functional-group Activity Coefficient) foi estabelecido a partir dos trabalhos de Fredenslund *et al.* (1975, 1977). Conceitualmente, o modelo de UNIFAC segue idéia do modelo ASOG de Derr e Deal (1969), em que os coeficientes de atividades das misturas são relacionadas as interações entre grupos estruturais.

Para que o modelo UNIFAC possa ser implementado, é necessário que seja efetuada correlações satisfatórias de dados de atividade obtidos experimentalmente para obter parâmetros que caracterizam interações entre pares de grupos estruturais nos sistemas. Posteriormente, estes parâmetros podem ser utilizados para prever atividades em outros sistemas que não foram estudados experimentalmente mas que contêm os mesmos grupos funcionais (OISHI e PRAUSNITZ, 1978).

A idéia básica do modelo UNIFAC é que enquanto existem milhares de compostos de interesse em tecnologia química, o número de grupos fundamentais que constituem estes compostos é muito menor. Assim, se for admitido que uma propriedade física de um fluido é a soma das contribuições feitas pelos grupos funcionais das moléculas, é possível obter uma forma de correlacionar as propriedades de um número muito grande de fluidos em termos de um número muito pequeno de parâmetros. (FREDENSLUND *et al.*, 1975).

Entretanto, desde a sua formulação, os métodos de contribuição de grupo utilizam uma escolha arbitrária dos grupos fundamentais. Deste modo, por exemplo, assim como uma cetona alifática pode ser considerada como formada por grupos carbonila ($C=O$) e metileno (CH_2), ela também pode ser formada por grupos acetona e metileno (RATCLIFF e CHAO, 1969). Isto significa dizer que o método de contribuição de grupo é uma aproximação, pois dependendo da escolha do grupo não se poderia esperar que a contribuição de um dado grupo em uma molécula fosse essencialmente a mesma que em outra molécula, visto que o ambiente intramolecular afeta a geometria e as interações entre os grupos. Conforme exemplo citado por Fredenslund *et al.* (1975), não se poderia esperar que a contribuição de uma carbonila em uma cetona fosse a mesma que uma carbonila em um ácido. Por outro lado, a contribuição de um grupo carbonila em uma acetona é semelhante à contribuição de um grupo carbonila em uma outra cetona, como a 2-butanona.

De um modo geral, em um processo industrial, muitas vezes, as correlações de dados (em particular, os métodos de contribuição de grupo) são atraentes porque quase sempre é mais fácil e rápido fazer um cálculo que executar vários experimentos. Porém, o modelo UNIFAC apresenta algumas limitações decorrentes das aproximações citadas acima, de parâmetros (ou não específicos para os tipos de dados em estudo ou não apropriados para as condições requeridas) ou limitações do próprio modelo. Nos últimos 30, anos vários autores têm proposto modificações no modelo UNIFAC de modo a contornar algumas destas falhas (FREDENSLUND e RASMUSSEN, 1985; GMEHLING, 1986, LARSEN *et al.*, 1987); entretanto, observa-se que a predição de dados de equilíbrio líquido-líquido ainda é pouco eficiente.

Diante deste fato, este trabalho de pesquisa visa propor um modelo termodinâmico para predizer dados de equilíbrio líquido-líquido utilizando métodos de contribuição de

grupo. Uma das peças chaves para que este tipo de modelo forneça bons resultados é que se obtenham parâmetros de interação energéticas capazes de representar de forma adequada os sistemas de interesse e estes parâmetros, geralmente, são estimados por meio da correlação de dados de equilíbrio considerados de boa qualidade.

Sendo assim, os objetivos deste trabalho são:

1. Desenvolver o modelo UNIFAC-Campinas, uma modificação do modelo UNIFAC, específica para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido, com base na escolha criteriosa dos grupos funcionais através de cálculos *ab initio* da química quântica (*grupos ab initio*) e com modificações nos termos combinatorial e residual.

A estimativa dos parâmetros de interação energética do novo modelo é realizada utilizando dados contidos no Banco de Dados de Dortmund (DDB) após uma prévia seleção e dados de equilíbrio líquido-líquido contendo aminoácidos coletados experimentalmente.

2. Realizar a determinação experimental de dados de ELL dos sistemas ternários 1-butanol/água/aminoácido (glicina, DL-alanina, L-leucina), 2-butanol/água/aminoácido (glicina, DL-alanina, L-leucina, DL-norvalina), isobutanol/água/aminoácido (glicina, DL-alanina, L-leucina, DL-norvalina), 1-propanol/água/glicina.

3. Comparar o desempenho do modelo proposto com o dos modelos UNIFAC-LLE, UNIFAC-Dortmund e UNIFAC-Lyngby na predição do equilíbrio líquido-líquido de aproximadamente 334 sistemas (binários, ternários e quaternários) agrupados em 10 diferentes blocos de dados.

A estrutura deste trabalho tem a seguinte forma: no capítulo 2, será apresentada uma discussão sobre métodos de contribuição de grupo e será apresentada a estrutura do modelo UNIFAC-Campinas. No capítulo 3, será apresentada a abordagem dada para a determinação dos grupos a serem utilizados no modelo UNIFAC modificado neste trabalho e uma breve descrição da teoria quântica utilizada para a determinação dos grupos.

No capítulo 4, serão apresentados os grupos estabelecidos com base em cálculos quânticos *ab initio*. Os parâmetros de área e volume de grupos (R_k e Q_k) necessários na implementação do modelo UNIFAC foram calculados a partir de volume e área das

moléculas e estes valores, por sua vez, foram calculados utilizando modelo de solvatação PCM (*Polarizable Continuum Model*). No capítulo 5, será apresentada uma breve descrição sobre modelos de solvatação PCM e posteriormente os valores de R_k e Q_k calculados para os grupos *ab initio* estabelecidos no capítulo 4.

A determinação de dados experimentais de ELL, mencionada no objetivo 2, é assunto abordado no capítulo 6. Este capítulo tem por objetivo obter novos dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo aminoácidos e desta forma contribuir para formação de um banco de dados a ser utilizado em correlações para a estimativa de parâmetros de interação energética entre novos grupos de modelos termodinâmicos. Neste capítulo, é apresentada também uma análise dos dados experimentais obtidos.

A correlação e predição dos dados de equilíbrio, assim como a avaliação do modelo UNIFAC-Campinas é apresentada no capítulo 7.

Por fim, no capítulo 8, são apresentadas as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

MODELOS TERMODINÂMICOS

A predição do comportamento real de misturas é de grande importância em diversas aplicações industriais, em especial na síntese, simulação e otimização de processos de separação, onde o equilíbrio de fases tem que ser conhecido.

Atualmente, para a descrição do equilíbrio de fases estão disponíveis diversos modelos termodinâmicos formulados a partir do critério de isofugacidade, que estabelece que as fugacidades de cada um dos componentes na mistura devem ser iguais ao longo de todas as fases. As fugacidades são geralmente representadas pelo coeficiente de fugacidade, quando há uma fase vapor envolvida, ou pelo coeficiente de atividade, quando há uma fase líquida envolvida, na chamada abordagem assimétrica ou gamma-phi ($\gamma\text{-}\phi$). No entanto, é possível representar as fugacidades em ambas as fases usando apenas o coeficiente de fugacidade, na abordagem simétrica ou phi-phi ($\phi\text{-}\phi$).

A escolha da abordagem a ser utilizada irá depender dos modelos disponíveis e das condições de pressão existentes no equilíbrio. Em geral, a abordagem simétrica utiliza uma equação de estado para calcular os coeficientes de fugacidade e é preferencialmente usada no equilíbrio líquido-vapor a alta pressão. A abordagem assimétrica é mais utilizada no equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões. No equilíbrio entre fases condensadas, como líquido-líquido ou sólido-líquido, é comum que ambas as fugacidades sejam representadas por coeficientes de atividade. Estes são calculados por modelos de energia livre de Gibbs em excesso. Os coeficientes de atividade da fase líquida estão relacionados à função da energia livre de Gibbs molar em excesso (g^E) como segue,

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.1)$$

e

$$RT \ln \gamma_i = g_i^E \quad (2.2)$$

sendo que g_i^E é a função de Gibbs parcial molar em excesso.

$$g_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)} \quad (2.3)$$

As magnitudes dos coeficientes de atividade determinam as formas das curvas de equilíbrio de fase, o que significa que a determinação de seus valores é primordial para a descrição termodinâmica do equilíbrio de fases. Estas quantidades medem o afastamento da solução do comportamento ideal e estão relacionadas com o arranjo molecular na solução e com a formação ou quebra de ligações entre as moléculas no processo de mistura e podem ser calculadas usando um dos vários modelos existentes.

2.1. MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO

Para os propósitos de engenharia, por vezes torna-se necessário fazer estimativas de coeficientes de atividade para misturas onde nenhum ou onde apenas poucos dados de equilíbrio estejam disponíveis. Tais estimativas podem ser feitas usando métodos de contribuição por grupo. Nestes métodos, é admitido que uma mistura não consiste de moléculas, mas de grupos funcionais, como aparece na figura 2.1.

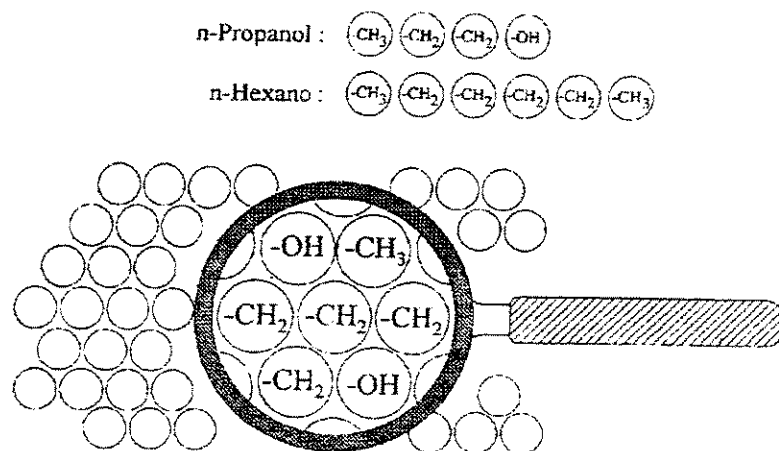


Figura 2.1. A idéia da contribuição por grupos. (GMEHLING, 1995).

O cálculo de coeficiente de atividade por contribuição de grupo foi proposto em 1925 por Langmuir, mas a sugestão deste método só foi efetivamente posta em prática com o desenvolvimento sistemático do modelo ASOG (Analytical Solution of Groups) por Derr e Deal (1969).

A definição mais geral, ou suposição básica, do método de contribuição de grupo é que, com grupos convenientemente definidos, a energia configuracional é determinada pela soma das energias de interação de grupo. Com o uso dos métodos de contribuição de grupo é possível estender as teorias de fluidos relativamente simples a misturas mais complexas, incluindo moléculas poli-segmentadas. Além disso, acredita-se que até o momento este método seja uma boa aproximação pela qual sistemas relativamente complexos tornam-se tratáveis (KEHIAIAN, 1983).

2.2. MODELOS QUE UTILIZAM O MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO

Modelos para expressar a energia livre de Gibbs em excesso, g^E , são muito utilizados para calcular a composição do equilíbrio de fases. Modelos de contribuição de grupo para g^E tais como ASOG, UNIFAC e suas modificações contêm:

- Uma contribuição combinatorial, a qual leva em consideração diferenças de forma e tamanho entre as moléculas na mistura, e que pode ser identificada como uma contribuição entrópica, e
- Uma contribuição residual, a qual considera as interações energéticas entre os grupos que compõem as moléculas, e que pode ser identificada como uma contribuição entálpica.

2.3. MODELO UNIFAC

O modelo UNIFAC (UNIQUE Functional-group Activity Coefficient) foi estabelecido a partir dos trabalhos de Fredenslund *et al.* (1975, 1977a). A idéia básica do modelo é combinar o conceito da solução por grupos na parte residual com o modelo

UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975) na parte combinatorial. Nesta última, uma correção do tipo Staverman-Guggenheim (S-G) (GUGGENHEIM, 1952) é aplicada à forma original de Flory-Huggins.

Como citado anteriormente, o modelo apresenta o coeficiente de atividade como a soma de uma parte combinatorial e uma residual, conforme pode ser observado na equação (2.4).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{com} + \ln \gamma_i^{res} \quad (2.4)$$

A parte combinatorial é dada pela equação:

$$\ln \gamma_i^c = \left[\ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \right] - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.5)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.5.1)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.5.2)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (2.5.3)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.5.4)$$

sendo que z é o número de coordenação, adotado como igual a 10, ϕ_i e θ_i são respectivamente, fração de volume e fração de superfície da molécula i , e os parâmetros r_i e q_i são calculados como a soma dos parâmetros de área e volume dos grupos.

O primeiro termo da equação (2.5) corresponde ao termo de Flory-Huggins. Na segunda parte da equação (2.5) pode ser observado que um termo de Staverman-Guggenheim (S-G) corrige o termo de F-H para o efeito da forma molecular. A equação de Staverman-Guggenheim leva em consideração as diferenças na área superficial e volume de van der Waals.

O volume e área superficial dos grupos podem ser estimados para os grupo correspondentes baseado nos valores de volume e área de van der Waals normalizados de Bondi (1968):

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \quad (2.6)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \times 10^9} \quad (2.7)$$

Os fatores de normalização 15,17 e $2,5 \times 10^9$ foram determinados por Abrams e Prausnitz (1975), correspondendo ao volume e à área superficial externa de uma unidade CH_2 em polimetileno.

A parte residual é composta pelas contribuições individuais de cada grupo presente na solução, menos a soma das contribuições individuais dos mesmos grupos no componente puro. Este termo constitui a chamada “solução por grupos”, onde as contribuições individuais de cada grupo são funções da concentração e da temperatura (WILSON e DEAL, 1962).

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (2.8)$$

com os coeficientes de atividade residual dos grupos dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.9)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.9.1)$$

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} x_i} \quad (2.9.2)$$

sendo que Θ_m e X_m são a fração de área do grupo m e a fração molar do grupo m , respectivamente. O coeficiente de atividade residual é definido como função da fração de grupo X_m . Esta definição automaticamente faz cumprir a condição de contorno de que o coeficiente de atividade de substâncias puras é igual à unidade.

Na contribuição residual, as interações entre os grupos são expressas em termos de parâmetros,

$$\Psi_{mn} = \exp\left[-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{RT}\right) \quad (2.9.3)$$

sendo que U_{mn} é uma medida da energia de interação entre os grupos m e n . Nesta equação, quando U_{mn} puder ser assumido igual a U_{nn} , como em hidrocarbonetos alifáticos, é esperado que a contribuição combinatorial forneça valores de g^E corretos (KIKIC *et al.* 1981).

2.3.1. Desenvolvimento do UNIFAC

Desde 1975, intensas buscas por melhorias do UNIFAC têm sido feitas em trabalhos de colaboração entre a Universidade de Dortmund, a Universidade de Oldenburg e a Universidade Técnica da Dinamarca. O banco de dados de equilíbrio de fases informatizado desenvolvido principalmente em Dortmund é hoje usado na estimação dos parâmetros UNIFAC.

A existência do banco de dados tem sido fundamental no desenvolvimento qualitativo e quantitativo do UNIFAC. Em 1976/1977 o Banco de Dados de Dortmund (DDB) já incluía dados de equilíbrio líquido-vapor suficientes para que uma ampla revisão dos parâmetros originais do UNIFAC fosse feita (FREDENSLUND *et al.* 1977a, 1977b). A constante ampliação do DDB permitiu que os parâmetros do UNIFAC fossem estendidos e revisados, como fizeram Gmehling e colaboradores (SKJØLD-JORGENSEN *et al.*, 1979; GMEHLING *et al.*, 1982; MACEDO *et al.*, 1983; TIEGS *et al.*, 1987; HANSEN *et al.*, 1991; GMEHLING *et al.*, 2004), de tal forma que, hoje, parâmetros de interação binários

para previsão do equilíbrio líquido-vapor estão disponíveis para 67 grupos, como pode ser observado na figura 2.2.

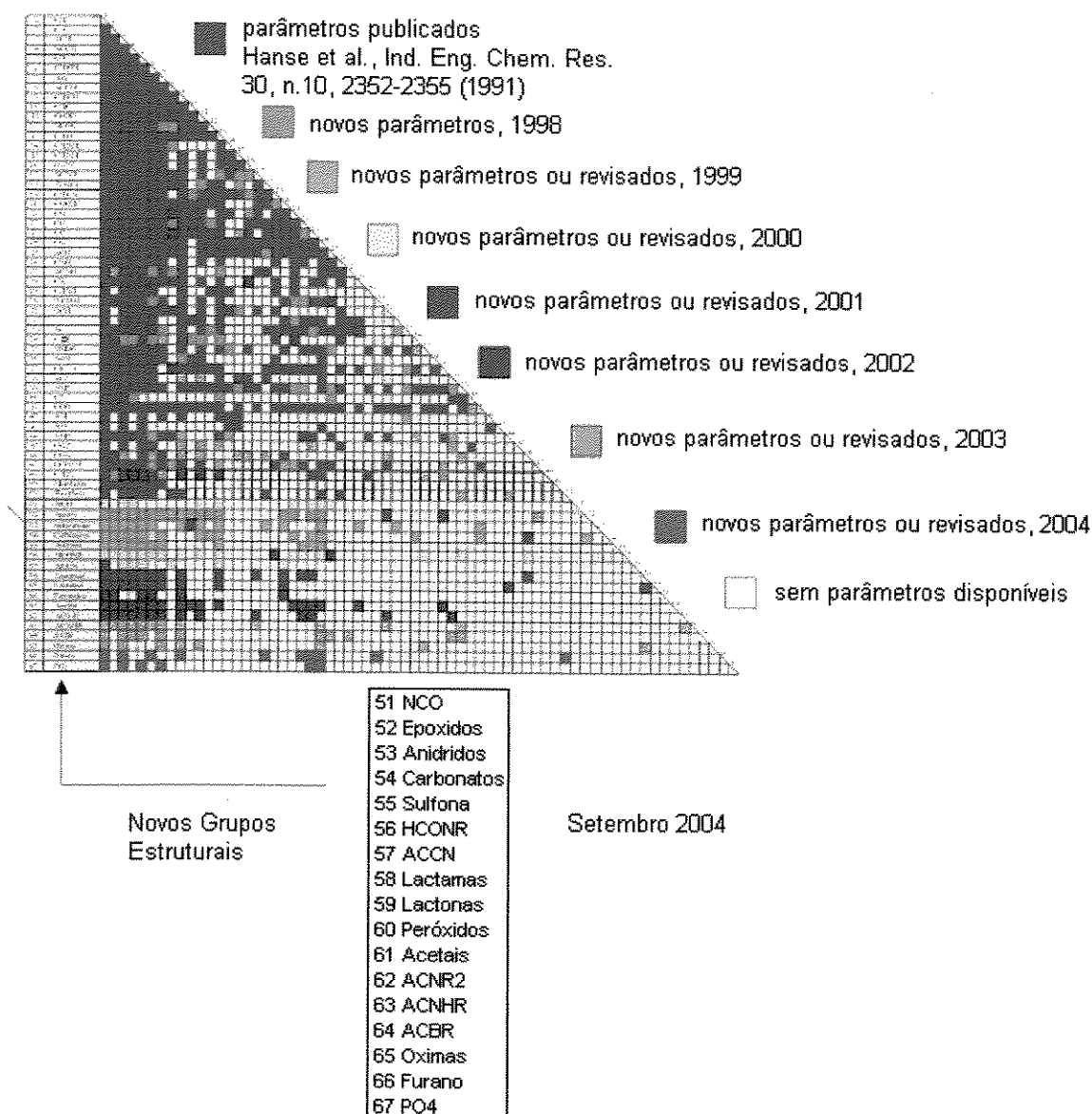


Figura 2.2. Matriz de parâmetros do UNIFAC.

(GMEHLING *et al.*, 2004).

Na literatura têm sido apresentados diversos parâmetros específicos para grupos determinados. Hauthal *et al.* (1980) publicaram mais de 30 parâmetros para sistemas

contendo derivados de lactano, anidrido acético, compostos com aminas multifuncionais, acetato de vinila, formato de metila e outros. Kato (1980) apresentou parâmetros para o anel enólico, considerado como um grupo, junto com os grupos OH e CH₂. Zarkarian *et al.* (1979) determinaram vários novos parâmetros, baseados em coeficientes de atividade a diluição infinita, obtidos através de medições de cromatografia gás-líquido. Esta possibilidade também foi investigada por Alessi *et al.* (1982).

Macedo *et al.* (1984) obtiveram novos parâmetros para interações entre os grupos ACH/HCOO, ACCH₂/HCOO e CH₂CO/HCOO, usando dados do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas formato de etila/metil etil cetona, formato de etila/tolueno e formato de etila/metil etil cetona/tolueno. Kassman e Knapp (1987) determinaram novos parâmetros UNIFAC para as interações entre os grupos ACCH₂/CHO e CH₂CH/CHO, usando dados do equilíbrio líquido-vapor isotérmico de misturas binárias de benzaldeído com etilbenzeno e estireno. Gerdenitsch *et al.* (1993) apresentaram parâmetros para o grupo tioamida com os grupos ArCH₂, CH₂ e OH.

2.3.2. Uso do UNIFAC

O modelo UNIFAC rapidamente se converteu no método mais usado onde quer que coeficientes de atividade em fase líquida sejam necessários e os parâmetros não estejam disponíveis. É quase impossível fornecer uma lista completa das aplicações publicadas, mas uma amostragem significativa aparece a seguir. Andersen *et al.* (1985) descreveram um simulador de processos onde o UNIFAC é usado para cálculos dos equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor, e para o cálculo de colunas de destilação e extração. De fato, o modelo UNIFAC é uma das ferramentas mais utilizadas nos trabalhos de engenharia química e por essa razão este modelo foi adicionado à maioria dos simuladores comerciais disponíveis (por exemplo, ASPEN Plus, CHEMCADTM, PRO/II, HYSIS,...).

Outras aplicações têm sido observadas. Tem-se como exemplo, predição de solubilidade de compostos aromáticos do vinho em dióxido de carbono por Silva e Barbosa (2004), a predição de solubilidade de aromáticos policíclicos em misturas binárias de solventes por Ali *et al.* (2005), a previsão de entalpias em excesso de misturas por Nagata e

solventes por Ali *et al.* (2005), a previsão de entalpias em excesso de misturas por Nagata e Ohta (1978), a previsão do equilíbrio sólido-líquido por Gmehling *et al.* (1978), a estimativa dos efeitos do solvente sobre taxas de reação química por Lo e Paulaitis (1981), a estimativa de pressões de vapor de componentes puros por Jensen *et al.* (1981), a estimativa de pontos de chama de misturas líquidas inflamáveis por Gmehling e Rasmussen (1982), a escolha de solventes para extração por Tegtemier e Misselhorn (1981), a representação de frações de petróleo por Ruzicka *et al.* (1982) e o projeto de processos químicos de separação por Torres-Marchal e Cantalino (1986).

O modelo UNIFAC tem sido usado também para o cálculo de solubilidade de gases em solventes puros e mistos por Sander *et al.* (1983) e Nocon *et al.* (1983). Colombo *et al.* (1983) usaram o UNIFAC para a avaliação das constantes de equilíbrio para metil terc-butil éter em reações de síntese em fase líquida. Alessi *et al.* (1984) predisseram o equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários do tipo ácido orgânico/hidrocarboneto/água. Wu (1986) predisse viscosidades de misturas líquidas. Gmehling (1986), Heidemann e Fredenslund (1988) e Gmehling *et al.* (1988) revisaram os modelos de contribuição de grupo para a previsão de coeficientes de atividade, enquanto Fredenslund e Rasmussen (1985), Fredenslund (1989), Heidemann e Fredenslund (1989) e Fredenslund e Sørensen (1993) apresentaram revisões sobre a contribuição de grupo em geral e o UNIFAC em particular, para a previsão do equilíbrio de fases.

Abed *et al.* (1992) predisseram o equilíbrio sólido-líquido de sistemas ternários água/sacarose/glicose e água/sacarose/frutose, enquanto Chen *et al.* (1992) predisseram o equilíbrio líquido-líquido com reação química em sistemas quaternários de extração de fosfato de tributila a partir de ácido nítrico e nitrato de uranila. Nájera *et al.* (1992) combinaram as equações de estado de Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong e Benedict-Webb-Rubin com os modelos de coeficiente de atividade de Wilson (1964), NRTL e UNIFAC para prever o equilíbrio de fases com reação química na síntese de acetato de etila, metil terc-butyl éter e metanol. Catté *et al.* (1993) usaram UNIFAC para estimar solubilidades de gás em solventes puros e mistos.

Santacesaria *et al.* (1993) aplicaram o UNIFAC com a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong a um sistema reativo com oito componentes, formado durante a

reação de homologação do metanol. Vetere *et al.* (1993) compararam o UNIFAC com dois métodos preditivos (TASSIOS, 1971; VETERE, 1991) para correlacionar o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários, formados por isobuteno, metil terc-butil éter e metanol. Chen *et al.* (1995) usaram o UNIFAC com a equação de estado de Peng-Robinson e novas regras de mistura para calcular solubilidades de sólidos em fluidos supercríticos. Foram obtidos bons resultados para misturas binárias e ternárias sólido/dióxido de carbono e sólido/dióxido de carbono/co-solvente.

2.3.3. Modificações do modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC, apesar de ser muito utilizado em diversas aplicações, apresenta algumas limitações no seu uso; algumas destas limitações são inerentes ao modelo, enquanto outras são consequência do banco de dados utilizado originalmente. Por este motivo, têm sido propostas diversas modificações. Algumas destas limitações são:

i. Distinção entre isômeros e efeitos de proximidade

A insensibilidade a alguns tipos de isômeros pode ser eliminada através de uma escolha criteriosa dos grupos usados para representar as moléculas, como apontado por Wu e Sandler (1991a, b). Além disso, esta proposta de determinação dos grupos através de cálculos quânticos *ab initio* proporciona a possibilidade de descartar o caráter arbitrário da escolha dos grupos utilizado no modelo original. Por este motivo esta proposta será adotada neste trabalho.

ii. Parâmetros adequados aos tipos de dados

O fato dos parâmetros para o equilíbrio líquido-líquido serem diferentes daqueles para o equilíbrio líquido-vapor parece não ter uma solução teórica no momento. Uma solução encontrada é usar simultaneamente dados de ambos os equilíbrios para determinar os parâmetros, como propõem Gmehling e colaboradores (GMEHLING e WEIDLICH, 1986; WEIDLICH e GMEHLING, 1987; GMEHLING *et al.*, 1993) no modelo UNIFAC-Dortmund.

Magnussen *et al.* (1981) propuseram o modelo UNIFAC-LLE, que é uma variação do UNIFAC-original onde os parâmetros de interação de grupo foram calculados ajustando dados de LLE. Foram determinados um total de 512 parâmetros binários representando as interações entre 32 grupos diferentes.

Kikic *et al.* (1980) realizaram um estudo utilizando sistemas onde era esperado que a contribuição residual fosse nula (por exemplo, mistura de hidrocarbonetos), e observaram que o combinatorial de S-G (equação 2.4) e de Donohue (equação 2.9) exibiam também um grande desvio da idealidade e mostraram que modificando ligeiramente o combinatorial de S-G, eram fornecidas previsões melhores da energia livre de Gibbs.

O combinatorial de Flory-Huggins modificado por Donohue e Prausnitz (1975) é dado pela equação,

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (2.10)$$

$$\phi_i = \frac{x_i v_i^{FH}}{\sum_j x_j v_j^{FH}} \quad (2.10.1)$$

sendo que v_i é o número de sítios ocupados por uma molécula i e ϕ_i uma função da razão da área superficial com o volume r/q .

Bastos *et al.* (1988) desenvolveram o UNIFAC- γ^∞ , que também é uma variação do modelo UNIFAC original com a modificação do termo de combinatorial, como sugerido por Kikic *et al.* (1980), onde os parâmetros de interação de grupo foram obtidos ajustando os dados de γ^∞ . O modelo UNIFAC-modificado de Hooper *et al.* (1988) foi desenvolvido para predizer o ELL de misturas água/ hidrocarboneto.

iii. Limitações de pressão e temperatura

As limitações em relação à pressão e à temperatura podem ser superadas se o modelo UNIFAC for utilizado com equações de estado, que trazem embutidas dependências com pressão e temperatura.

iv. Outras limitações

As outras limitações podem ser superadas modificando partes do UNIFAC original. Fredenslund (1985) e Fredenslund e Rasmussen (1986) planejaram uma unificação do modelo UNIFAC para o cálculo de coeficientes de atividade em quaisquer sistemas, contendo quaisquer componentes não-condensáveis, polímeros ou sais. No entanto, esta unificação não se verificou, criando-se no seu lugar uma série de modelos satélites, em muitos casos derivados do UNIFAC, para cada uma destas aplicações específicas. Estes modelos são chamados de satélites, já que o UNIFAC pode ser visto como um modelo central, em torno do qual gravitam estes modelos específicos, como pode ser observado esquematicamente na figura 2.3. Fredenslund e Rasmussen (1986) apresentaram uma revisão destes diferentes modelos satélites usados para calcular coeficientes de atividade em misturas com polímeros, gases não condensáveis e eletrólitos.

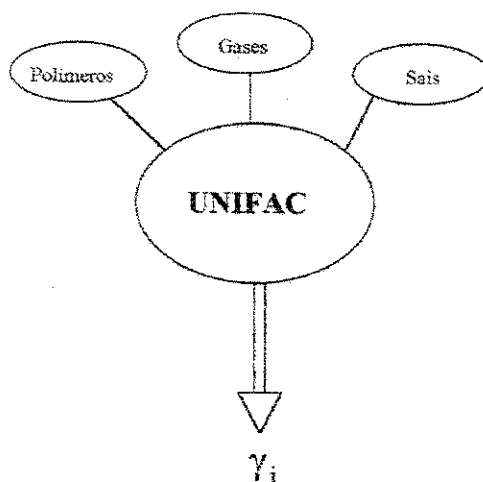


Figura 2.3. Unificação do modelo UNIFAC.
[Fredenslund e Rasmussen, 1986]

Outra importante modificação do UNIFAC foi desenvolvida separadamente por Gmehling e Weidlich (1986) e Larsen *et al.* (1987), que apresentaram modelos bastante similares, conhecidos como UNIFAC-Dortmund e UNIFAC-Lyngby, respectivamente. Estes modelos apresentaram modificações nos dois termos, combinatorial e residual, seguindo também a sugestão de Kikic *et al.* (1980).

De acordo com Larsen *et al.* (1987), o efeito da correção de Staverman-Guggenheim sobre a expressão original de Flory-Huggins é pequeno e pode ser desprezado. Além disso, como foi colocado por Sayegh e Vera (1980), esta correção pode, em alguns casos, produzir valores negativos da entropia em excesso combinatorial, o que não é realista. Como consequência disso, esta correção foi empiricamente retirada do UNIFAC-Lyngby. Por outro lado, a parte residual continuou inalterada em ambos os modelos, exceto pelos parâmetros de interação entre os grupos, que foram considerados dependentes da temperatura, como fora proposto originalmente por Skjold-Jorgensen *et al.* (1980).

No UNIFAC-Lyngby (LARSEN *et al.*, 1987), o termo combinatorial é expresso usando uma forma de Flory-Huggins modificada:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i'}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i'}{x_i} \quad (2.11)$$

$$\phi_i' = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (2.11.1)$$

A dependência de temperatura do parâmetro de interação ψ_{nm} é expresso por:

$$\psi_{nm} = \exp \left\{ - \frac{\left[a_{nm} + b_{nm} (T - T_o) + c_{nm} \left(T \ln \left(\frac{T_o}{T} \right) + T - T_o \right) \right]}{T} \right\} \quad (2.12)$$

sendo que T_o é uma temperatura de referência arbitrária (298.15K). Os parâmetros de interação (a_{nm} , b_{nm} , c_{nm}) foram obtidos ajustando os dados de VLE, LLE e H^E .

No UNIFAC-Dortmund (GMEHLING e WEIDLICH, 1986), o termo combinatorial é expresso usando uma forma de Staverman-Guggenheim modificada, de acordo com as sugestões de Kikic (1980):

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i'}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i'}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\phi_i'}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i'}{\theta_i} \right) \quad (2.13)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (2.13.1)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.13.2)$$

Outra observação que deve ser feita é que no UNIFAC-Dortmund (GMEHLING e WEIDLICH, 1986) o volume (R_k) e área superficial (Q_k) são parâmetros ajustáveis de dados experimentais, que são diferentes dos calculados por incremento molecular. O parâmetro de interação ψ_{nm} foi modificado para ser dependente da temperatura:

$$\psi_{nm} = \exp \left[- \frac{(a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2)}{T} \right] \quad (2.14)$$

sendo que os parâmetros de interação (a_{nm} , b_{nm} , c_{nm}) foram determinados ajustando os dados de VLE, γ^∞ , LLE, h^E e Cp^E .

Fredenslund (1989) concluiu que estes dois modelos modificados do UNIFAC não oferecem um avanço muito grande em relação ao modelo original para previsões do equilíbrio líquido-vapor. No entanto, graças à dependência com a temperatura dos parâmetros de interação entre grupos, a previsão de entalpias em excesso é grandemente melhorada. Tochigi *et al.* (1986), compararam o UNIFAC original, o modelo de Lyngby e a equação de estado por contribuição de grupo (GC-EOS) de Skjold-Jorgensen (1984, 1988), para a previsão do equilíbrio líquido-líquido-vapor, concluindo que o modelo de Lyngby fornece melhores previsões para os sistemas testados.

Gmehling *et al.* (1990a, b) compararam os modelos de Lyngby e Dortmund, apresentando resultados favoráveis ao segundo. Estes autores determinaram parâmetros de interação entre grupos, dependentes da temperatura, para 45 grupos. Aznar *et al.* (1998) compararam o UNIFAC original com parâmetros de Magnussen *et al.* (1981) com o UNIFAC-Dortmund para a predição do equilíbrio líquido-líquido de aproximadamente 1000 sistemas binários, ternários e quaternários, com resultados favoráveis ao modelo original. Gmehling e colaboradores (GMEHLING *et al.*, 1998; GMEHLING *et al.*, 2001b)

apresentaram uma revisão e extensão do UNIFAC-Dortmund, com parâmetros novos ou revisados para 64 pares de interações de grupos.

No UNIFAC modificado de Hooper *et al.* (1988) o termo combinatorial é o mesmo usado no UNIFAC-Lyngby, enquanto o parâmetro de interação ψ_{nm} tem a forma semelhante a adotada pelo UNIFAC-modificado (Dortmund).

Fredenslund e Rasmussen (1985) apresentaram uma modificação do UNIFAC, chamada de SUPERFAC, onde vários aspectos do modelo original são alterados. A parte combinatorial foi modificada de acordo com a sugestão de Kikic *et al.* (1980), e os fenômenos de associação e solvatação foram considerados, de acordo com uma sugestão de Skjold-Jorgensen (1982). Assim, foram introduzidos parâmetros de interação dependentes da concentração, ao mesmo tempo em que os parâmetros de interação de grupo do modelo UNIFAC original foram considerados dependentes da temperatura. O modelo SUPERFAC conseguiu correlacionar simultaneamente os equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido, bem como dados experimentais de entalpia de excesso de misturas do tipo álcool/alcano. Foram feitos esforços para transformar SUPERFAC numa ferramenta preditiva, mas vários problemas impediram a extensão do modelo. Alguns desses problemas são:

- Os parâmetros de associação não podem ser preditos por contribuição de grupo, pois dependem do sistema.
- Os parâmetros de solvatação produzem um comportamento errático na predição do equilíbrio de fases de misturas multicomponentes, fato atribuído à natureza empírica das dependências admitidas com a temperatura.
- A correção de Staverman-Guggenheim no termo combinatorial do SUPERFAC conduz a coeficientes de atividade combinatoriais maiores que a unidade, produzindo previsões errôneas no equilíbrio de fases multicomponente.

Kikic *et al.* (1991) publicaram o primeiro modelo eletrolítico baseado no método da aproximação por contribuição de grupo. Este modelo combina um termo de Debye-Hückel modificado (MACEDO *et al.*, 1990) respondendo pelas forças eletrostáticas de longo-alcance e com o método de contribuição de grupo UNIFAC-original pelas interações

físicas de curto alcance (FREDENSLUND *et al.* 1975) com parâmetros de interação de grupo independentes da concentração. Achard *et al.* (1994) desenvolveram um modelo composto pela forma estendida da lei de Debye-Hückel dada por Pitzer (1980), o método de contribuição de grupo UNIFAC-Lyngby (LARSEN *et al.*, 1987) e equações de solvatação que respondem pela hidratação dos íons. A combinação do conceito de solução de grupos com uma expressão de Debye-Hückel é muito atraente uma vez que permite prever VLE para sistemas de mistura de solvente eletrolítico.

O modelo LIFAC desenvolvido por Yan e Toppoff (2001) difere dos modelos de Kikic *et al.* (1991) e de Achard *et al.* (1994), enfocando principalmente as interações das cargas do dipolo e dipolo induzido. Este modelo consiste de três termos para a determinação da energia livre de Gibbs em excesso: (1) um termo de Debye-Hückel que representa as interações de longo alcance; (2) um termo virial que responde pelas interações de médio-alcance causado pelos efeitos íon-dipolo; (3) um termo do UNIFAC (FREDENSLUND *et al.* 1975) que representa as interações de curto-alcance.

O primeiro resultado importante na aplicação do UNIFAC em sistemas poliméricos foi obtido por Oishi e Prausnitz (1978). Posteriormente, algumas tentativas de aplicar o modelo UNIFAC original em sistemas poliméricos e soluções de silicone foram feitas por Gottlieb e Herskowitz (1981) e Herskowitz e Gottlieb (1981). Estes autores reconheceram que a contribuição combinatorial do UNIFAC não considera a diferença de volume livre entre polímero e solvente. Essa diferença é normalmente insignificante para moléculas pequenas, mas em misturas polímero/solvente e gás/solvente pode ser altamente significativa (ANTUNES e TASSIOS, 1983).

Assim, Oishi e Prausnitz adicionaram uma contribuição de volume livre na forma da equação de estado de Flory ao modelo UNIFAC original, gerando o modelo UNIFAC-FV (*free volume*). Este modelo requer o conhecimento das densidades do solvente e do polímero puros à temperatura da mistura. Sørensen *et al.* (1990) aplicaram o UNIFAC-FV a soluções contendo polietilenoglicol (PEG), concluindo que fornece boas correlações do coeficiente de atividade à diluição infinita.

Elbro *et al.* (1990) e Kontogeorgis *et al.* (1993) modificaram o modelo UNIFAC-FV, simplificando a contribuição entrópica para o coeficiente de atividade. Estes autores

combinaram as contribuições combinatorial e do volume livre num único termo, enquanto a parte residual continuou a ser dada pelo UNIFAC original. Este modelo passou a ser conhecido como modelo Entrópico-FV.

Kontogeorgis *et al.* (1993) adicionaram o termo da correção de Staverman-Guggenheim ao modelo Entrópico-FV, gerando o modelo GK-FV. Kontogeorgis *et al.* (1994) compararam vários modelos de volume livre para a previsão de coeficientes de atividade em misturas binárias alcanos curtos/alcanos longos, tanto na diluição infinita quanto a concentrações intermediárias.

Kouskoumvekaki e colaboradores (2002) estudaram sistemas contendo Dendrimeros, que constituem um novo tipo de moléculas poliméricas onde o desempenho preditivo de modelos de volume livre que usam a abordagem da contribuição de grupo não foi avaliado tão extensivamente. Neste trabalho, estes autores mostraram que o modelo Entropic-FV e o UNIFAC-FV, sem parâmetros extras, podem prever a atividade do solvente em sistemas de dendrimeros com precisão aceitável em muitos casos. Além disso, o modelo de UNIFAC-FV é mais sensível ao valor de densidade que o modelo Entropic-FV, que indica deficiências nestes casos da expressão de livre-volume derivada da equação de estado de Flory.

2.4. MODELO PROPOSTO: UNIFAC-Campinas

O modelo proposto neste trabalho contém modificações nos termos combinatorial e residual sobre a forma básica do modelo UNIFAC,

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{com} + \ln \gamma_i^{res}$$

As justificativas para as modificações propostas são apontadas a seguir:

- **Termo combinatorial.**
 - i. Foi retirado o termo de correção de Staverman-Guggenheim do termo combinatorial utilizado no modelo UNIFAC-original (combinatorial de Staverman-Guggenheim), isto significa que, o termo combinatorial usado tem a estrutura semelhante ao combinatorial de Flory-Huggins.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i'}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i'}{x_i} \quad (2.15)$$

Esta modificação foi adotada visto que, foi demonstrado por Kikic e colaboradores (1980) e comprovado por diversos outros pesquisadores (SAYEGH e VERA, 1980; FREDENSLUND e RASMUSSEN, 1985) que, em alguns casos, o combinatorial de S-G exibe desvios muito grandes de idealidade, predizendo coeficientes de atividade muito baixos e estes desvios são também maiores quando moléculas muito diferentes no tamanho são consideradas (GMEHLING, TIEGS, KNIPP, 1990a, b).

- ii. Em concordância com a proposta de Kikic e colaboradores (1980), a expressão do combinatorial de Flory-Huggins foi ligeiramente modificada com a utilização do parâmetro de volume (r_i) elevado a um expoente p ,

$$\phi_i' = \frac{x_i r_i^p}{\sum_j x_j r_j^p} \quad (2.16)$$

Larsen e colaboradores (1987) fizeram uma comparação entre os resultados fornecidos utilizando o combinatorial de Staverman-Guggenheim e o combinatorial de Flory-Huggins com $r^{2/3}$ em sistemas contendo apenas alcanos e pode ser observado que o combinatorial de F-H descreve muito melhor o ELV de misturas de alcanos do que o combinatorial de S-G.

- iii. O valor de p utilizado neste trabalho era igual a $1/6$

Tal valor foi adotado após vários testes com outros valores ($p = 1, 5/6, 1/2$).

- **Termo residual.**

- i. A expressão para o termo residual adotado para este modelo tem a mesma forma do termo residual do UNIFAC-Dortmund.

$$\psi_{nm} = \exp \left[- \frac{(a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2)}{T} \right] \quad (2.17)$$

- ii. Os modelo proposto neste trabalho foi parametrizado especificamente para dados de equilibrio líquido-líquido.

CAPÍTULO 3

GRUPOS FUNCIONAIS

Os métodos de contribuição de grupo são úteis quando a população de componentes é muito maior que a dos grupos. A aplicação de um método de contribuição de grupo requer, em primeiro lugar, uma definição clara do conjunto de grupos considerados.

3.1. DEFINIÇÃO DE GRUPOS

Atualmente, os grupos utilizados nos modelos termodinâmicos, como ASOG e UNIFAC, para calcular o coeficiente de atividade, são escolhidos arbitrariamente e empiricamente. Nestes modelos, os grupos são correlacionados a partir de dados de equilíbrio, sendo que os resultados destas correlações podem ser utilizados para prever outros sistemas em equilíbrio sem que haja a necessidade de novas coletas de dados experimentais.

Como citado por Kehiaian (1983), experimentos têm mostrado que a qualidade das previsões obtidas com os modelos depende de como são definidos os grupos. A precisão da correlação aumenta quando a distinção entre os grupos é mais refinada; por exemplo, considerando álcoois alifáticos, numa primeira aproximação, não são realizadas distinções entre as posições (primária ou secundária) dos grupos OH, o que não leva em conta uma quantidade de isômeros. Numa segunda aproximação, tal distinção é desejável, mas devem ser estimados parâmetros diferentes para o grupo OH secundário e para o grupo OH primário. No caso extremo, quanto mais refinamentos são introduzidos, o grupo final torna-se a própria molécula, e o caráter preditivo do método se perde.

Por utilidade prática, deve existir um compromisso: o número de grupos diferentes deve ser pequeno, mas não tão pequeno que despreze efeitos significativos da estrutura das moléculas (FREDENSLUND, 1975). Além disso, quando um determinado grupo é muito grande em relação às distâncias intermoleculares médias, então seu potencial de interação

pode ficar tão complexo, que nenhuma teoria existente pode descrever convenientemente as interações deste grupo (KEHIAIAN, 1983).

Wu e Sandler (1991a) criticaram a escolha arbitrária dos grupos, que pode dar origem a diferentes descrições da mesma molécula. Além disso, erros introduzidos pela escolha dos grupos não podem ser conhecidos nem avaliados *a priori*. Estes autores usaram cálculos quânticos *ab initio*, quer dizer, a solução do conjunto completo das equações de onda para os elétrons da camada externa, para obter critérios fisicamente consistentes para a escolha dos grupos.

3.2. PROXIMIDADE DOS GRUPOS E OUTROS EFEITOS INTRAMOLECULARES

Os efeitos intramoleculares são fatores importantes sobre os quais dependem a aplicabilidade dos métodos de contribuição de grupo. Estes efeitos condicionam a definição dos grupos (KEHIAIAN, 1983).

Langmuir (1925) sugeriu que o campo de força de qualquer grupo é independente da natureza da molécula; entretanto, esta sugestão não é estritamente válida, já que não se pode esperar que a presença de outros grupos na mistura não afete a influência de um grupo dado, mas a princípio constitui uma boa aproximação. Na verdade, os parâmetros de energia de interação de grupo têm valores constantes, independentes dos componentes, somente se os dados grupos estão em um determinado ambiente intramolecular. A proximidade de dois ou mais grupos idênticos ou diferentes, em uma molécula podem mudar os parâmetros de energia drasticamente; se um grupo é estericamente impedido por outros grupos ou por um ciclo, então as interações energéticas entre eles também mudam.

Quando dois grupos fortemente polares estão situados no mesmo átomo de carbono, ou em dois átomos adjacentes, eles não têm as mesmas propriedades que teriam se estivessem separados por vários átomos na cadeia. Em muitos casos, o problema pode ser superado definindo grupos especiais. No entanto, a falta de dados e o aumento do número de grupos impossibilitam que todos os efeitos de proximidade sejam evitados pela adição de novos grupos. Por isto, de acordo com Fredenslund e Sørensen (1993), o UNIFAC não

deve ser usado para componentes com grupos fortemente polares separados por menos de três ou quatro átomos de carbono. A utilização de grafos moleculares pode proporcionar um método eficiente para superar esta limitação (OURIQUE, 1991). Desta forma, os efeitos de proximidade são fatores importantes a serem considerados nas modificações do modelo UNIFAC.

Currier e O'Connell (1987) estudaram a contribuição de grupo do ponto de vista da Mecânica Estatística. Os grupos são considerados como sítios, e estes autores mostraram que é necessário um alto grau de simetria para que todos os sítios de um determinado tipo sejam quimicamente equivalentes, independentemente da sua posição na molécula. Lee e Haile (1988) aplicaram modelos de interação entre sítios, interpretando a contribuição de grupo em termos de funções de distribuição entre pares de grupos interagindo. Estes autores mostraram, mediante simulação molecular e com a ajuda da metodologia desenvolvida por Massobrio *et al.* (1988) e Haile e Lee (1988), que a hipótese de universalidade da contribuição de grupo, no caso específico das equações de estado, não é estritamente válida. No entanto, observaram que uma criteriosa escolha dos grupos pode significar a diferença entre sucesso ou fracasso.

Moléculas com mais de um grupo fortemente interativo tendem a mostrar interações moleculares que não podem ser levadas em conta apenas pela simples atribuição de grupos. Wu e Sandler (1991a) desenvolveram uma metodologia para identificar estes casos com base na mecânica quântica. Os grupos redefinidos desta maneira foram testados com o modelo UNIFAC e geraram resultados de coeficientes de atividade equivalentes ou superiores aos obtidos com os grupos originais (WU e SANDLER, 1991b).

3.3. METODOLOGIA UTILIZADA NA DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS

Wu e Sandler (1991a) propuseram dois princípios para a determinação de um grupo funcional nos métodos de contribuição de grupo. O primeiro é que, independentemente da molécula no qual o grupo apareça, este grupo deverá sempre ter a mesma geometria. Isto é uma exigência de fácil aceitação e não muito rigorosa; afeta relativamente poucas identificações de grupo. A segunda exigência, mais importante e

restritiva, é que cada átomo em um grupo e assim o grupo como um todo deverá ter aproximadamente a mesma carga, independente da molécula na qual apareça. Isto é importante para as propriedades de fluidos puros, uma vez que as energias de ligações intramoleculares irão depender da carga eletrostática dos átomos ligados e, se estes mudam, pode ser esperado que a contribuição de grupo mude.

A energia de interação intermolecular entre dois grupos em moléculas diferentes pode ser considerada como o resultado de forças eletrostáticas (resultado das cargas sobre os grupos), forças de repulsão, forças de van der Waals, pontes de hidrogênio, etc. Destas, a parte das forças eletrostáticas de Coulomb é a mais forte e mais importante, de forma que, se um grupo sempre fizer a mesma contribuição a uma molécula em uma mistura, sua carga deve ser inalterada.

Wu e Sandler (1991a) constataram que muitas moléculas e grupos funcionais definidos empiricamente são aproximadamente neutros. Esta constatação é utilizada como uma restrição neste trabalho. Desta forma, é requerido que um grupo funcional não seja apenas composto de carga de átomos constante, mas que a carga do grupo deva ser aproximadamente zero. Assim, os princípios adotados para a identificação de grupo são:

1. A geometria de um grupo funcional (quer dizer, tamanho, forma, ângulo de ligação, etc.) deve ser a mesma, independente das moléculas nas quais o grupo ocorra.
2. Cada átomo em um grupo funcional deverá ter aproximadamente a mesma carga em todas as moléculas na qual o grupo ocorrer, e o grupo deve ser aproximadamente neutro.
3. Cada grupo funcional deverá ser a menor parte na qual uma molécula pode ser dividida em um conjunto de grupos eletricamente neutros.

A exigência de menor tamanho é utilizada para assegurar que haverá um número limitado de grupos pequenos em lugar de um número maior de grupo de complexidade molecular elevada. Para usar estes princípios de identificação de grupo, é necessário calcular a carga de cada átomo em cada molécula e a geometria. Isto pode ser feito através de cálculos da mecânica quântica *ab initio*, como será descrito na próxima seção. Neste trabalho, são utilizados os cálculos da mecânica quântica *ab initio* para otimizar a geometria molecular e calcular a carga de cada átomo na molécula.

A seguir, serão apresentados, em linhas gerais, os métodos quânticos empregados na determinação dos novos grupos funcionais utilizados no modelo UNIFAC-Campinas. Desta forma, não será dada grande ênfase ao tratamento matemático que descreve os cálculos quânticos e nem aos métodos de ajuste utilizados em tais modelos. Para maiores detalhes, o livro Quantum Chemistry (LEVINE, 1973) fornece um bom embasamento teórico sobre o assunto.

3.4. QUÍMICA QUÂNTICA

O domínio da ciência que fundamenta atualmente os modelos atômicos é a mecânica quântica. A integração da linguagem e conceitos químicos no estudo mecânico-quântico da estrutura molecular origina a química quântica. A química quântica é uma das principais ferramentas para o estudo de problemas moleculares de estrutura, estabilidade, e mecanismo de reação (BUNGE, 1977). As técnicas fundamentais da química quântica, como a teoria orbital molecular, datam de aproximadamente um século. Porém, aplicações quantitativas só se tornaram praticamente possíveis nos dias atuais, principalmente por causa do grande desenvolvimento da indústria de computadores e ao desenvolvimento de algoritmos matemáticos eficientes.

A química quântica é a ciência que relaciona propriedades moleculares ao movimento e interações de elétrons e núcleos. Após sua formulação, em 1926, ficou claro que a solução da equação diferencial de Schrödinger pode, em princípio, conduzir à predição quantitativa da maioria, se não todos, os fenômenos químicos que utilizam somente os valores de um número pequeno de constantes físicas (constante de Planck, velocidade de luz, as massas e cargas de elétrons e núcleos) (HEHRE et al., 1986). Tal procedimento constitui uma abordagem *ab initio* para os químicos, por tornar desnecessária a realização de qualquer experimento diferente da determinação destas constantes. Também foi reconhecido desde cedo que a solução da equação de Schrödinger era um problema matemático muito complexo, mas com solução analítica viável para o sistema mais simples.

Na prática, a equação de Schrödinger tem que ser substituída por modelos matemáticos aproximados para os quais exista a possibilidade de solução. Nos últimos anos, ocorreu um progresso significativo tanto no desenvolvimento de aproximações mais

sofisticadas de modelos da mecânica quântica quanto na aplicação destes modelos a problemas de significância química. É justo dizer também que o sistema de processamento computacional avançou suficientemente para proporcionar aos químicos experimentais uma aproximação alternativa de forma que possam conduzir de forma independente os seus próprios trabalhos e pesquisas, em lugar de solicitar a colaboração de um químico teórico.

Atualmente, existem diversos programas computacionais que ajudam no entendimento (por exemplo: GAUSSIAN, GAMESS, Spartan, Dalton e MOPAC) e na visualização de estruturas moleculares (Molden e Spartan). Desta forma, a química computacional pode ser utilizada como ferramenta para simular estruturas e reações químicas, de forma numérica, baseada nas leis físicas, com facilidade. Alguns métodos podem ser usados para modelar não somente moléculas estáveis, mas também moléculas com curto tempo de vida e estados de transição.

3.4.1. A equação de Schrödinger

A mecânica quântica explica como entidades (por exemplo, elétrons) apresentam ambas as características de partículas e de ondas. A equação de Schrödinger descreve a função de onda de uma partícula. De acordo com a mecânica quântica, a energia e muitas das propriedades de um estado estacionário de uma molécula podem ser obtidas pela solução da equação diferencial parcial de Schrödinger,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

aqui, $\hat{H}$ é o Hamiltoniano, um operador diferencial representando a energia total. E é o valor numérico da energia do total do sistema, isto é, a energia relativa a um estado no qual as partículas constituintes (núcleos e elétrons) estão infinitamente separadas e em repouso. Ψ é uma função de onda. O quadrado da função de onda Ψ^2 (ou $|\Psi|^2$ se Ψ é um complexo), é interpretado como uma medida da probabilidade de distribuição das partículas dentro da molécula. (HEHRE et al., 1986)

O Hamiltoniano $\hat{H}$, como a energia na mecânica clássica, é soma das energias cinética e potencial,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.2)$$

sendo que, para um sistema não relativístico (ou seja, um sistema que não é apropriado quando a velocidade da partícula, particularmente, elétrons, se aproxima da velocidade da luz) o operador da energia cinética $\hat{T}$ é uma soma de operadores diferenciais,

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{\nabla^2}{m_i} \quad (3.3)$$

o somatório da equação 3.3 é realizado sobre todas as partículas i (núcleos e elétrons), m_i é a massa da partícula i e h é a constante de Plank.

O termo de energia potencial depende das interações eletrostáticas (interação de Coulomb),

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \sum_j \left(\frac{e_i e_j}{r_{ij}} \right) \quad (3.4)$$

sendo que a soma é sobre pares distintos de partículas (i, j) com cargas elétricas e_i, e_j separadas por uma distância r_{ij} .

É conveniente adotar unidades atômicas para eliminar as constantes físicas da equação eletrônica de Schrödinger. Isto envolve alterar as coordenadas do sistema (x, y, z) efetuando a divisão pelo raio de Bohr (a_0)

$$x' = \frac{x}{a_0}, \quad \text{sendo que:} \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

e a divisão da energia pela unidade de energia atômica E_H .

$$E' = \frac{E}{E_H}, \quad \text{sendo que:} \quad E_H = \frac{e^2}{a_0}$$

Assim, para um sistema molecular arbitrário constituído de N núcleos (representados por letras maiúsculas) e n elétrons (representados por letras minúsculas) a descrição completa não relativista do Hamiltoniano é dada por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (3.5)$$

onde:

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (3.5.1)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (3.5.2)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad (3.5.3)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j < i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.5.4)$$

$$\hat{V}_{NN} = - \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.5.5)$$

sendo que $\hat{T}_N$ o operador de energia cinética dos núcleos, $\hat{T}_e$ o operador de energia cinética entre os elétrons, $\hat{V}_{Ne}$, $\hat{V}_{ee}$ e $\hat{V}_{NN}$ os operadores de energia potencial entre elétrons-núcleos (atração), elétrons-elétrons (repulsão) e núcleos-núcleos (repulsão), respectivamente. Z_A e Z_B são as cargas nucleares dos núcleos A e B. R_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A, R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B e r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j.

3.4.2. Separação dos movimentos nucleares

O primeiro passo na simplificação do problema eletrônico na mecânica quântica é a separação dos movimentos nucleares e eletrônicos. Isto é possível porque as massas nucleares são muito maiores que dos elétrons, então, núcleos se movem muito mais lentamente. Desta forma é razoável considerar a posição dos núcleos constante de forma que o campo de energia potencial criado pelos núcleos permanece inalterado. Esta

separação do problema geral em duas partes consiste na aproximação de Born-Oppenheimer (HEHRE et al., 1985).

Com a aproximação de Born-Oppenheimer a equação de Schrödinger pode ser simplificada usando técnicas matemáticas, como a separação de variáveis:

$$\Psi(r, R) = \psi(r, R) \Theta(R) \quad (3.6)$$

sendo que Ψ é a função de onda total, ψ corresponde a uma função de onda associada à solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger e Θ corresponde a uma função de onda associada aos movimentos nucleares.

Desta forma, a equação de Schrödinger pode ser reescrita como:

$$\hat{H} \psi \Theta = \hat{E} \psi \Theta \quad (3.7)$$

ou

$$\left(\hat{T}_N + \hat{V}_N + \hat{E}_{el} \right) \psi \Theta = \hat{E} \psi \Theta \quad (3.8)$$

sendo que o termo eletrônico é dado por:

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right) \psi \Theta = \hat{E}_{el} \psi \Theta \quad (3.8.1)$$

Mesmo considerando-se esta simplificação, a equação de Schrödinger só pode ser resolvida exatamente para sistemas de um elétron. Para aplicá-la a sistemas multieletrônicos, deve-se avaliar quais são as dificuldades para resolvê-la e utilizar uma solução numérica para se obter.

3.4.3. Método de Hartree-Fock

A equação de Schrödinger só pode ser resolvida exatamente para o átomo de hidrogênio, ou seja, pode ser resolvida exatamente para sistemas de um elétron. Para sistemas multieletrônicos, o método Hartree-Fock é o procedimento adotado (HEHRE et al., 1985). Este método é a base da utilização dos orbitais atômicos e moleculares em sistemas multieletrônicos. A idéia do método Hartree-Fock é reduzir o problema de N elétrons para um problema de um elétron, que interage com os núcleos e a nuvem eletrônica

dos demais elétrons. O método Hartree-Fock gera soluções da equação de Schrödinger, nas quais as interações elétron-elétron são substituídas por uma interação média.

Basicamente, o método de Hartree-Fock se processa da seguinte forma: após a separação dos movimentos nucleares dos eletrônicos (equação 3.8), considerando apenas a componente eletrônica para a solução da equação de Schrödinger, o problema da solução exata para sistemas multieletrônicos está associado ao termo de repulsão intereletrônica ($\hat{V}_{ee}$). Na verdade, se o termo de repulsão eletrônica pudesse ser subdividido em termos de componentes monoeletrônicas, a solução da equação de Schrödinger para um sistema contendo $2n$ elétrons seria dada por uma série de equações semelhantes à equação 3.8.1, sendo uma equação para cada elétron. Em outras palavras, ter-se-ia um conjunto de $2n$ equações do tipo:

$$\left(\hat{t}_i + \sum_{A=1}^N \hat{v}_{Ai}(Ne) + \hat{v}_i(ee) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (3.9)$$

sendo $\hat{t}_i$ o operador de energia cinética do i -ésimo elétron, $\hat{v}_{Ai}(Ne)$ o termo de atração de todos os N núcleos pelo i -ésimo elétron e $\hat{v}_i(ee)$ corresponderia a um operador de repulsão eletrônica efetivo também do i -ésimo elétron. As funções ψ_i correspondem a funções de um elétron representando o i -ésimo elétron com energia ε_i . Estas funções são também chamadas de funções orbitais.

Aparentemente a energia eletrônica total deste sistema de $2n$ elétrons é dada pela soma de todas as ε_i , ou seja:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{2n} \varepsilon_i \quad (3.10)$$

Para obter soluções para a equação de Schrödinger de muitos elétrons, atualmente, construí-se uma função de onda de n -elétrons por meio de uma combinação de funções, tratando cada elétron separadamente, cada um com sua própria função de onda (1, (2, ... n). Para um sistema com $2n$ elétrons, o modo mais fácil, de fazer isto é escrever a função de onda total ((1, 2, ... $2n$) como um produto de funções de um elétron,

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \cdot \dots \cdot \psi_{2n-1}(2n-1) \psi_{2n}(2n) \quad (3.11)$$

A função de onda escrita na forma da equação 3.11 é conhecida pelo nome de produto de Hartree e sugere que a função que descreve um elétron qualquer é completamente independente de todos os outros elétrons. Em outras palavras, a função de onda representada pela equação 3.11 corresponde ao que se chama de modelo de partículas independentes.

Em um trabalho pioneiro, Douglas R. Hartree sugeriu que a equação de Schrödinger poderia ser resolvida adequada e aproximadamente da maneira sugerida acima. Para isso, desenvolveu uma expressão para o termo de repulsão eletrônica efetivo. Esta expressão era uma integral em termos de 2 funções de onda de um elétron (ou como é usualmente chamada, uma função de dois elétrons),

$$\hat{v}_i(ee) = \sum_{j=1} \int \frac{\psi_j^* \psi_j}{r_{ij}} dr_j \quad (3.12)$$

Com esta definição pode-se utilizar a equação 3.9 para obterem-se informações sobre a energia, bem como sobre a distribuição eletrônica em um sistema qualquer. A equação 3.8.1 que correspondia a uma equação diferencial, agora passa a ser representada por equações integro-diferenciais e dependem do conhecimento de funções orbitais para poderem ser resolvidas. Em outras palavras, o operador de energia cinética é um operador diferencial (equação 3.5.2) e o operador de repulsão elétron-elétron corresponde a um operador integral. Neste último caso, o operador necessita de funções orbitais para ser definido. Desta forma, para resolver-se as equações de Hartree pode-se partir de um conjunto de funções orbitais aproximadas e utilizar o resultado da solução da equação 3.9 como funções tentativa para obter-se novas soluções para a equação 3.9 e assim sucessivamente. Com este procedimento, as equações de Hartree são auto-consistentes, ou seja, elas geram soluções que são utilizadas para refinar os próprios resultados (CUSTÓDIO e MORGON, 2001).

3.4.4. Orbital atômico na teoria do orbital molecular

Para um sistema molecular, a forma mais precisa do orbital molecular pode ser encontrada, em princípio, pela solução de certas equações diferenciais (não discutidas neste trabalho). Porém, a natureza química do problema torna mais lucrativo relacionar os orbitais moleculares aos orbitais atômicos correspondentes aos átomos constituintes da molécula. Em cálculos práticos, os orbitais moleculares (ψ_i) são geralmente formados pela combinação de um conjunto de n funções de um elétron ($\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$) como,

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (3.13)$$

As funções $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ (que são definidas na especificação do modelo) são conhecidas como função de base de um elétron ou simplesmente como função de base. Elas constituem o conjunto de base. Se as funções de base são os orbitais atômicos para os átomos fazendo parte da molécula, a equação 3.13 é freqüentemente descrita como uma combinação linear dos orbitais atômicos – CLOA (ou LCAO, do termo em inglês, linear combination of atomic orbitals), e é usada em descrições qualitativas da estrutura eletrônica (HEHRE, et al., 1985).

3.4.5. Funções de base

Um conjunto de base é uma descrição matemática dos orbitais do sistema. Dentro do quadro de mecânica quântica, os elétrons possuem uma probabilidade finita de existir em qualquer região do espaço. Os orbitais atômicos e moleculares são considerados como vetores em um espaço não-euclidiano. Por analogia com o espaço euclidiano, pode-se imaginar que um vetor qualquer em um espaço de k dimensões pode ser representado como uma combinação linear de vetores ortonormais que formem o que se conhece por uma base no espaço, ou seja, em um espaço de k dimensões deve existir um conjunto de vetores unitários e linearmente independentes (ortonormais) que podem ser utilizados para representar qualquer outro vetor através de uma combinação linear dessa base. Os orbitais atômicos e moleculares apresentam características vetoriais, mas são funções matemáticas e, portanto o espaço vetorial a que se refere, neste caso, não deve ser considerado como o espaço euclidiano. Entretanto, várias das designações empregadas em geometria analítica

podem ser utilizadas nesse espaço de funções. A idéia de uma base em um espaço euclidiano deve ser substituída por uma base construída por funções matemáticas linearmente independentes e ortonormais. Desta forma, os orbitais atômicos e moleculares devem ser obtidos como combinação linear dessa base de funções ou, utilizando-se da linguagem empregada no cotidiano, os orbitais devem ser obtidos com misturas de funções de base (CUSTÓDIO e MORGON, 2003).

Os conjuntos de base são nomeados conforme o número de funções de base para cada orbital atômico. Uma base com apenas uma função para cada orbital atômico é denominada base mínima. Em geral, os conjuntos de base para cálculos de estrutura eletrônica usam combinações de funções gaussianas para formar os orbitais.

3.4.5.1. Funções Gaussianas

As funções gaussianas (Gaussian Type Orbitals - GTO) permitem uma resolução analítica e rápida das integrais de dois elétrons. Outro fator que traz vantagens técnicas para a utilização de GTO's é que o produto de duas gaussianas é uma outra gaussiana. Um exemplo da forma de uma centrada num átomo *a*, em coordenadas cartesianas, é mostrado na equação 3.14.

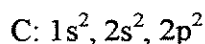
$$g_{ijk} = N x_a^i y_a^j z_a^k \exp(-\alpha r_a^2) \quad (3.14)$$

O parâmetro *N* é a constante de normalização e $(-\alpha r_a^2)$ é um expoente orbital positivo. Os valores de *i*, *j* e *k* são inteiros e positivos. Se *i* = 0, *j* = 0, *k* = 0 a gaussiana é do tipo *s*. Se *i*+*j*+*k*=1 tem-se uma gaussiana do tipo *p*, que contém os fatores *x_a*, *y_a*, *z_a*. Quando *i*+*j*+*k*=2 a gaussiana é do tipo *d* e tem os fatores $x_a^2, y_a^2, z_a^2, x_a y_a, x_a z_a, y_a z_a$. Uma Gaussiana também pode ser expressa na forma radial.

- Funções adicionais

Quando são realizados cálculos para moléculas utilizam-se funções de base adaptadas em átomos, por exemplo, se um hidrocarboneto como o etano está sendo estudado, utilizam-se funções de base adaptadas para o átomo de carbono e hidrogênio.

Sabendo-se que no estado fundamental o átomo de carbono possui apenas orbitais ocupados do tipo s e p e que o hidrogênio apresenta apenas um orbital do tipo s,



então, no sistema molecular serão incluídas apenas funções de base do tipo s e p.

Entretanto, a distribuição eletrônica no ambiente molecular é extremamente mais complexa do que no ambiente atômico. O conjunto de funções de base desenvolvido no ambiente atômico não leva em consideração distorções da nuvem eletrônica, característica de sistemas multicêntricos. Com o objetivo de descrever mais adequadamente propriedades moleculares e preservar a transferência de funções de base desenvolvidas em ambientes atômicos, observou-se que determinadas funções de base deveriam ser acrescentadas na função de base original, quando aplicada em sistemas moleculares. Estas funções foram classificadas em dois grupos: a) funções de polarização e b) funções difusas.

(a) Funções de polarização

As funções de polarização auxiliam na descrição das distorções da nuvem eletrônica em ambiente molecular, importantes na descrição das ligações químicas, e correspondem a funções adicionais com momento angular diferente daquele apresentado pela base original. Por exemplo, para o átomo de carbono uma função de base convencional incluiria apenas funções de base do tipo s e p. A inclusão de funções de polarização corresponderia à inclusão de funções do tipo d, f, g, etc.

O número de funções de polarização empregado em cálculos Hartree-Fock em geral é reduzido, embora sua influência seja significativa na tendência de determinadas propriedades moleculares. Para átomos do 2o e 3o períodos da tabela periódica as funções de base mais freqüentemente empregadas na literatura utilizam de uma a três funções de polarização do tipo d.

(b) Funções difusas

Um outro conjunto de funções usualmente incluído em cálculos quânticos é o das funções difusas. Ao contrário das funções de polarização que alteram significativamente diversas propriedades moleculares, este conjunto é normalmente necessário para o cálculo de propriedades de ânions. Como mencionado anteriormente, as funções de base são frequentemente desenvolvidas em sistemas atômicos neutros. Quando são utilizadas em sistemas aniônicos, a nuvem eletrônica desses sistemas apresenta uma tendência à expansão, além do que, a descrição do comportamento deste elétron adicional não havia sido contemplada na obtenção do conjunto de base atômica. Uma vez que a facilidade com que a distribuição eletrônica tem de expandir-se está diretamente relacionada ao conjunto de base utilizado, pode-se verificar que o conjunto de base original deve ser aumentado na região de valência, ou seja, devem ser incluídas funções de base do mesmo tipo das funções já existentes, mas com expoentes que descrevam melhor a região de valência.

3.4.5.2. Métodos de contração

No início dos desenvolvimentos de pacotes computacionais, o espaço em disco para armazenar principalmente integrais de dois elétrons era extremamente reduzido mesmo para moléculas pequenas. Para minimizar o uso de espaço em disco foram desenvolvidas técnicas denominadas de métodos de contração de conjuntos de base. Em poucas palavras, contração de um conjunto de base corresponde a formar grupos com algumas das funções do conjunto de base original e utilizar esses grupos no cálculo de propriedades atômicas e moleculares. Por conveniência, para diferenciar as funções de base contraídas das não contraídas, convencionou-se denominar cada função de base não contraída como primitiva.

Uma observação dos conjuntos de base disponíveis na literatura, predominantemente conjuntos gaussianos, mostra que um número considerável de primitivas é normalmente utilizado para obtenção de propriedades atômicas ou moleculares.

As duas exigências para a contração de um conjunto de base podem ser resumidas da seguinte maneira:

- i. o número de grupos de funções deve ser significativamente menor do que o número de primitivas e
- ii. após o processo de contração, os valores de propriedades, tais como energia eletrônica, momento de dipolo, energias orbitais, etc., devem produzir valores muito próximos dos valores obtidos com o conjunto de base não contraído.

A possibilidade de se agrupar primitivas através de métodos de contração gerou diferentes formas de representação dos conjuntos contraídos. A notação mais utilizada é representar os diferentes grupos de funções pelo número de primitivas. Desta forma, um conjunto comprimido 3-21G é a representação de um conjunto de base descomprimido (6s3p) onde 3 primitivas formam um primeiro grupo, 2 primitivas um segundo grupo e 1 primitiva um terceiro grupo. O hífen indica uma separação entre a região de valência da região mais interna. Os grupos à esquerda do hífen representariam aqueles pertencentes aos orbitais próximos dos núcleos, enquanto que os grupos à direita do hífen representam a região de valência. A letra G colocada no final da representação da base contraída indica que esta é uma contração de funções gaussianas. A estrutura eletrônica do átomo de C no estado fundamental apresenta a configuração: $1s^2 2s^2 2p^2$. Desta forma, um conjunto de base contraído 3-21G apresentará um grupo de 3 funções s representando a região mais próxima do núcleo e na região de valência um grupo de funções possuindo duas funções s e um grupo de funções possuindo apenas uma função do tipo s. Uma vez que a estrutura eletrônica do átomo possui funções p na região de valência, a representação 21 indica também que há um grupo de funções de valência contendo duas funções p e um grupo de funções possuindo apenas uma função do tipo p.

Tabela 3.1. Esquema representando o conjunto de base 3-21G para o carbono (C: $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$).

Conjunto de base contraído			Primitivas
3-21G			6s 3p
Camada interna	Camada de valência		
3s	2s	1s	6s
	2p	1p	3p

A notação utilizada para funções de polarização é:

- Quando uma função do tipo d é acrescida a todos os átomos diferentes do hidrogênio, adota-se a notação * ou (d).
- Quando uma função do tipo p é incluída nos átomos de hidrogênio e uma função do tipo d nos átomos pesados, a notação utilizada é ** ou (d,p).

A notação utilizada para funções difusas é:

- Quando uma função difusa é adicionada aos átomos pesados, adota-se a notação +.
- Quando uma função difusa é adicionada em todos os átomos pesados, utiliza-se a notação ++.

Desta forma, um conjunto de base 6-31G* indica a inclusão de uma função de polarização sobre todos os átomos diferentes do hidrogênio. Um conjunto de base 6-311+G** indica a inclusão de funções difusas em todos os átomos diferentes do hidrogênio e a inclusão de funções de polarização em todos os átomos do sistema.

3.4.6. Proposta para a determinação dos grupos funcionais

Para determinar a carga atômica e a geometria intramolecular, foram realizados cálculos para 70 moléculas com o uso do programa Gaussian 98 (FRITZ *et al.*, 1998).

Construção de Modelos

Todos os cálculos realizados pelo programa necessitam de uma geometria molecular como *input* (dados de entrada para o modelo computacional). A definição da geometria pode ser feita utilizando ou coordenadas cartesianas ou coordenadas internas (matriz *Z*).

Com o uso de coordenadas cartesianas, só é possível descrever manualmente estruturas moleculares pequenas. Por outro lado, as coordenadas internas (matriz *Z*) utilizam apenas dados de comprimento de ligação, ângulo de ligação e ângulo de diedro e isto torna relativamente simples a descrição de qualquer estrutura molecular.

A utilização de uma interface gráfica é o método mais simples de gerar modelos moleculares, pois facilitam na criação destas coordenadas. Os programas Molden e Spartan permitem a construção de diferentes modelos de maneira simples e eficiente.

Otimização da Geometria Molecular

A energia de uma molécula depende de sua geometria. Pequenas mudanças na geometria podem acarretar grandes mudanças na energia total da molécula. A geometria de equilíbrio molecular de uma molécula é definida como a geometria que corresponde a um mínimo absoluto na energia total do sistema. O cálculo teórico da geometria de equilíbrio de uma molécula envolve minimização sistemática da energia total do sistema com relação ao deslocamento interno de todas as coordenadas da molécula (POPLE, 1970)

Na prática, os valores iniciais de comprimento e ângulo de ligação utilizados para descrever a estrutura molecular são em geral obtidos de dados conhecidos de espectroscopia ou estrutura cristalina, ou de valores conhecidos de espécies similares (GRANT e RICHARDS, 1998).

A geometria molecular pode ser utilizada para confirmar a validade de outros cálculos realizados e também para determinar variações de energia molecular que são menos acessíveis na prática (por exemplo, cálculos de frequência vibracional).

Um aspecto importante dos cálculos de geometrias precisas de moléculas pequenas é o atual interesse nos programas de otimização. Tais programas calculam a função de onda

molecular *ab initio* e então otimizam a geometria usando o gradiente de energia com relação à coordenada nuclear. O método Hartree-Fock geralmente apresentam uma descrição razoável da geometria de equilíbrio do sistema.

Distribuição de cargas

A carga atômica é um dos parâmetros mais comuns obtidos a partir dos cálculos de estrutura eletrônica. Através da distribuição de carga é possível obter informações sobre a estabilidade e a estrutura molecular da molécula, assim como a sua reatividade. Desta forma, a descrição da distribuição de cargas é o objetivo primário de qualquer teoria de estrutura eletrônica (HEHRE, 1985). Existem muitos métodos que são utilizados para assinalar cargas atômicas. Dois entre os mais comuns são método de Mulliken e o método CHELPG (SOUZA e OKAMOTO, 2000).

O primeiro é baseado na partição da distribuição eletrônica: a densidade eletrônica é distribuída entre os dois átomos ligados e a carga puntual atribuída ao núcleo é calculada de acordo com esta distribuição. O segundo método é baseado em um ajuste de valores de cargas puntuais que sejam capazes de reproduzir propriedades que dependem da distribuição eletrônica, como os momentos de dipolo (BORGES, 2003). Como cada método oferece vantagens e desvantagens, uma escolha apropriada depende do problema estudado e do nível de teoria aplicado (SOUZA e OKAMOTO, 2000).

Metodologia para a determinação dos grupos

Neste trabalho, o programa Molden foi utilizado como interface gráfica para a construção da matriz *Z*, que foi usada como *input* na otimização da geometria molecular tridimensional. A otimização da geometria é realizada no programa Gaussian 98 com a base HF/3-21G*, a qual demonstra executar bem a determinação da geometria molecular tridimensional em ensaios preliminares.

Na determinação da distribuição de carga, foi adotada a metodologia utilizada por Wu e Sandler (1991a), cálculos puntuais simples são feitos no nível HF/6-31G** usando a geometria molecular previamente determinada. A distribuição de carga eletrônica nos

átomos de cada molécula é então determinadas pela análise populacional Mulliken a qual tem sido amplamente usada para tais cálculos.

Embora outros métodos tenham sido propostos para calcular a distribuição de carga de cálculos de orbital moleculares, não há nenhum modo exato e único de se fazer isto. Wu e Sandler (1991a) ao comparar os resultados fornecidos por diferentes métodos encontraram que, quando grupos de átomos ligados são considerados, como é o caso no estudo de grupos funcionais, a diferença nas cargas dos grupos calculada pelos diferentes métodos não é muito grande. Desta forma, contanto que o mesmo método e o mesmo conjunto de base sejam usados para todas as moléculas, um conjunto de carga atômica internamente consistente é obtido.

CAPÍTULO 4

DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS

A energia de uma molécula está diretamente relacionada com sua geometria espacial. Pequenas mudanças na geometria podem acarretar grandes mudanças na energia total da molécula. Por este motivo, é necessário otimizar a geometria da molécula antes de fazer a distribuição de cargas. Neste trabalho, as geometrias iniciais das moléculas foram construídas na forma de matriz *Z* utilizando o programa Molden (SCHAFTENAAR and NOORDIK, 2000). A matriz *Z* é a forma mais prática de descrever de forma numérica a estrutura espacial da molécula. Nesta matriz, são especificados comprimentos e ângulos de ligações e ângulos de diedros. Em geral, na montagem da matriz *Z*, os valores iniciais de comprimentos e ângulos de ligações são obtidos de dados conhecidos de espectroscopia ou estrutura cristalina, ou de valores conhecidos de espécies similares (GRANT e RICHARDS, 1998).

Na figura 4.1, é apresentado um exemplo de otimização da geometria do triisobutileno. Na figura 4.1(a) é representada a geometria inicialmente construída cuja energia Hartree-Fock era de -466,8671. A figura 4.1(b) mostra a geometria do triisobutileno após a décima quinta etapa do processo de minimização da energia que correspondia à energia Hartree-Fock de -466,9806. Na figura 4.1(c), está representada a molécula de triisobutileno cuja geometria corresponde ao mínimo de energia Hartree-Fock, $E(\text{RHF}) = -466,9808$.

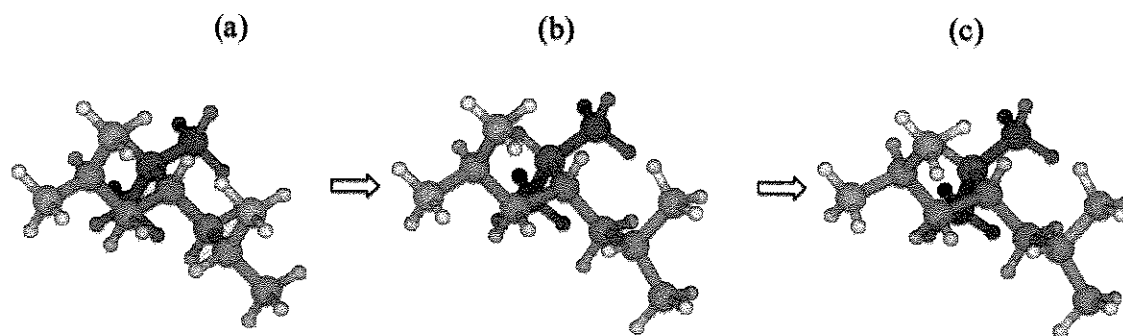


Figura 4.1. Otimização da geometria do triisobutileno.

Na figura 4.2, pode ser observado um esquema com o método proposto para estabelecer novos grupos para o modelo UNIFAC. Nesta figura é representada uma molécula de etanol cuja geometria foi otimizada utilizando métodos quânticos *ab initio* de modo a ser obtido uma geometria com menor nível de energia. A partir desta molécula com geometria otimizada, realiza-se a distribuição de cargas sobre cada átomo utilizando também os métodos quânticos *ab initio*. A distribuição de cargas pontuais pode ser observada na Figura 4.2(a). Tendo em mãos o conhecimento de como as cargas se distribuem sobre cada átomo, é realizada uma análise para verificar se um grupo funcional se enquadra nas condições de neutralidade e geometria semelhante às propostas neste trabalho. Em geral, um primeiro teste é realizado sobre grupos estabelecidos com o modelo UNIFAC original. Para a análise dos resultados foram adotados os seguintes critérios: grupos que apresentam carga cujo valor absoluto é menor que $0,05e^-$ são considerados eletricamente neutros, conforme os critérios adotados por Wu e Sandler (1991a) e as geometrias dos grupos são consideradas idênticas quando os ângulos de ligações apresentarem um desvio de, no máximo, 5° . Como pode ser visto na figura 4.2(b), o grupo CH_3 se enquadra nos padrões de neutralidade, entretanto os grupos CH_2 e OH apresentam cargas superiores ao valor pré-estipulado e, desta forma, novos grupos são analisados de modo a assegurar a neutralidade de cargas e reprodução de sua geometria em diversas moléculas. Na figura 4.2(c) são apresentados os grupos caracterizados por sua neutralidade e conseqüentemente adotados para a representação das moléculas de álcoois.

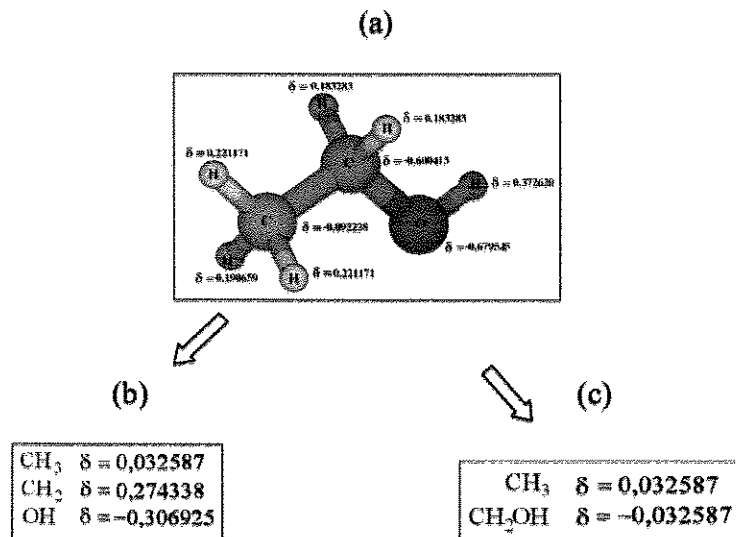


Figura 4.2. Grupos *ab initio* propostos para o etanol.

Existem diversos métodos que podem ser adotados para a determinação da distribuição de carga e otimização de geometria por cálculos de orbital molecular. Neste trabalho, foi utilizado o programa Gaussian 98 para a obtenção dos resultados adotando o seguinte procedimento:

- Otimizar a geometria molecular fazendo uso do conjunto de base Hartree-Fock 3-21G*.
- Determinar a distribuição de cargas utilizando o conjunto de base Hartree-Fock 6-31G**.

4.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram analisadas, em média, seis a oito moléculas para diferentes tipos de compostos (alcanos, alcenos, alcinos, álcoois, aromáticos, ésteres, ácidos, aminoácidos, éteres, cetonas e aldeídos) totalizando 70 moléculas.

As distribuições das cargas eletrônicas obtidas com os cálculos quânticos *ab initio* são apresentadas nas Tabelas 4.1-4.11. Na segunda coluna destas tabelas, são apresentados os valores das cargas sobre cada grupo (proposta inicial) das moléculas estudadas. Como foi exposto anteriormente, estas cargas são avaliadas de maneira que os grupos estejam em concordância com os critérios estabelecidos para a determinação dos grupos; caso isto ocorra, este grupo é adotado como grupo válido e sua forma estrutural é apresentada na quarta coluna das tabelas; em caso contrário, avalia-se a melhor forma de obter grupos neutros e, então, as estruturas destes grupos neutros são inseridas também na quarta coluna das tabelas. As cargas sobre cada átomo nos grupos são apresentadas na terceira coluna das tabelas.

1. Alcanos

Na segunda coluna das Tabelas 4.1-4.3, pode ser observado que o hidrogênio em todos os hidrocarbonetos saturados apresenta carga de aproximadamente $0,11e$ (*elétrons*), e na terceira coluna pode ser observado que todos os grupos CH_3 , CH_2 , CH , C e inclusive o grupo CH_4 , apresentam cargas com valores absolutos menores que $0,05e^-$. Sendo que no caso do CH_4 este valor do resultado apresentado por Wu e Sandler (1991a).

Tabela 4.1. Distribuição de cargas eletrônicas em alcanos de cadeia normal

Molécula	Cargas sobre os átomos (e)	Cargas sobre os grupos (e)	Grupo proposto neste trabalho	Comprimento e ângulo de ligação
Metano CH ₄	C -0,471 H 0,118 H 0,118 H 0,118 H 0,118	CH ₄ 0,000	CH ₄	C-H = 1,082 Å ∠HCH= 109,47°
Etano 	C -0,336 H 0,112 H 0,112 H 0,112	CH ₃ 0,000	CH ₃ (2 x)	C-H = 1,084 Å ∠HCH= 108,12°
	C -0,336 H 0,112 H 0,112 H 0,112	CH ₃ 0,000		
Propano 	C -0,331 H 0,109 H 0,109 H 0,111	CH ₃ -0,001	CH ₃ (2x)	C-H = 1,084 Å ∠HCH= 108,17°
	C -0,218 H 0,110 H 0,110	CH ₂ 0,001	CH ₂	C-H = 1,086 Å ∠HCH= 107,22° ∠CCC=111,62°
	C -0,331 H 0,111 H 0,109 H 0,109	CH ₃ -0,001		
n-butano 	C -0,333 H 0,111 H 0,110 H 0,110	CH ₃ -0,002	CH ₃ (2x)	C-H = 1,084 Å ∠HCH= 108,17°
	C -0,212 H 0,107 H 0,107	CH ₂ 0,002	CH ₂ (2x)	C-H = 1,086 Å ∠HCH= 107,21 ∠CCC=112,12
n-pentano 	C -0,333 H 0,111 H 0,109 H 0,109	CH ₃ -0,002	CH ₃ (2x)	C-H = 1,084 Å ∠HCH= 108,17°
	C -0,216 H 0,108 H 0,108	CH ₂ 0,000	CH ₂ (3x)	C-H = 1,086 Å ∠HCH= 107,22° ∠CCC=112,66
	C -0,205 H 0,105 H 0,105	CH ₂ 0,005		

Tabela 4.2. Distribuição de cargas eletrônicas em alcanos de cadeia ramificada

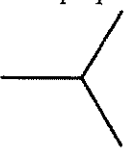
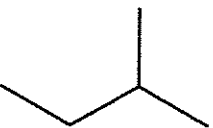
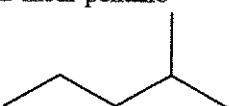
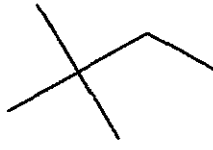
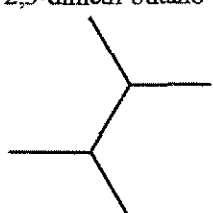
Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupos propostos neste trabalho	Comprimento e ângulo de ligação
metil-propano 	C	-0,319	CH ₃	0,007	CH ₃ (3x)	C-H = 1,083 Å ∠HCH= 107,86°
	H	0,110				
	H	0,107				
	H	0,110				
2-metil-butano 	C	-0,132	CH	-0,021	CH	C-H = 1,085 Å
	H	0,111				
	C	-0,320	CH ₃	0,005	CH ₃ (3x)	C-H = 1,083 Å ∠HCH= 107,86°
	H	0,109				
	H	0,107				
	H	0,109				
	C	-0,020	CH	-0,020	CH	C-H = 1,086 Å ∠CCC=109,92°
	H	0,108				
	C	-0,203	CH ₂	0,010	CH ₂	C-H = 1,086 Å ∠HCH= 107,09° ∠CCC=113,82°
	H	0,108				
	H	0,105				
	C	-0,335	CH ₃	-0,002		
	H	0,112				
	H	0,112				
	H	0,109				
2-metil-pentano 	C	-0,322	CH ₃	0,007		
	H	0,112				
	H	0,107				
	H	0,110				
	C	-0,320	CH ₃	0,006	CH ₃ (2x)	C-H = 1,084 Å ∠HCH= 108,17°
	H	0,109				
	H	0,107				
	H	0,109				
	C	-0,133	CH	-0,024	CH	C-H = 1,086 Å ∠CCC=109,87°
	H	0,109				
	C	-0,196	CH ₂	0,013	CH ₂ (2x)	C-H = 1,084 Å ∠HCH=107,39° ∠CCC=114,42
	H	0,106				
	H	0,103				
	C	-0,218	CH ₂	0,000		
	H	0,111				
	H	0,107				
	C	-0,332	CH ₃	-0,002		
	H	0,111				
	H	0,109				
	H	0,110				
	C	-0,321	CH ₃	0,007		
	H	0,112				
	H	0,106				
	H	0,110				

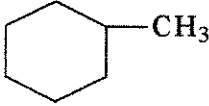
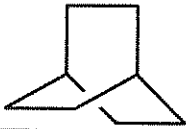
Tabela 4.2(continuação). Distribuição de cargas eletrônicas em alcanos de cadeia ramificada

Molécula	Cargas sobre os átomos (e)	Cargas sobre os grupos (e)	Grupo proposto neste trabalho	Comprimento e ângulo de ligação
2,2-dimetil-butano 	C -0,317	CH ₃ 0,009	CH ₃ (4x)	C-H = 1,084 Å ∠ HCH = 108,45°
	H 0,108			
	H 0,110			
	H 0,107			
	C -0,049	C -0,049	C	C-H = 1,087 Å ∠ HCH = 106,92° ∠ CCC = 115,95°
	C -0,189	CH ₂ 0,023	CH ₂	
	H 0,106			
	H 0,106			
	C -0,338	CH ₃ -0,001		
	H 0,113			
	H 0,112			
	H 0,112			
	C -0,315	CH ₃ 0,008		
	H 0,108			
	H 0,108			
	H 0,108			
2,3-dimetil-butano 	C -0,325	CH ₃ 0,005	CH ₃ (4x)	C-H = 1,086 Å ∠ HCH = 108,05°
	H 0,110			
	H 0,107			
	H 0,114			
	C -0,117	CH -0,010	CH (2x)	C-H = 1,087 Å ∠ CCC = 108,4°
	H 0,106			
	C -0,117	CH -0,010		
	H 0,106			
	C -0,325	CH ₃ 0,005		
	H 0,110			
	H 0,114			
	H 0,107			
	C -0,325	CH ₃ 0,005		
	H 0,110			
	H 0,107			
	H 0,114			
	C -0,325	CH ₃ 0,005		
	H 0,114			
	H 0,107			
	H 0,110			

Pode ser observado nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 que as geometrias e cargas sobre os grupos formados por CH_n, presentes em moléculas cíclicas, ramificadas e de cadeia normal apresentaram valores muito próximos entre si, porém o ângulo de ligação do átomo de

carbono central do grupo com seus átomos de carbono vizinhos divergiam em mais de 5° em moléculas cíclicas. Devido a este fato, fez-se necessário fazer a distinção entre grupos CH_n e cCH_n .

Tabela 4.3. Distribuição de cargas eletrônicas em alcanos cíclicos.

Molécula	Cargas sobre os átomos (e)	Cargas sobre os grupos (e)	Grupo proposto neste trabalho	Comprimento e ângulo de ligação
Ciclohexano 	C -0,217 H 0,111 H 0,106	cCH_2 0,000	cCH_2	C-H = 1,085Å $\angle\text{HCH} = 107,52^\circ$ $\angle\text{CCC} = 110,75^\circ$
metil-ciclohexano 	C -0,319 H 0,109 H 0,107 H 0,109	CH_3 0,007	CH_3	C-H = 1,085Å $\angle\text{HCH} = 108,21^\circ$
	C -0,130 H 0,107	cCH -0,023	cCH	C-H = 1,121Å $\angle\text{CCC} = 109,77^\circ$
	C -0,204 H 0,104 H 0,110	cCH_2 0,009	cCH_2 (5x)	C-H = 1,085Å $\angle\text{HCH} = 107,5^\circ$ $\angle\text{CCC} = 110,72^\circ$
	C -0,219 H 0,112 H 0,106	cCH_2 -0,001		
	C -0,217 H 0,106 H 0,111	cCH_2 0,001		
biciclo[2,2,2]octano 	C -0,21325 H 0,111926 H 0,11338	cCH_2 0,012	cCH_2 (6x)	C-H = 1,121Å $\angle\text{HCH} = 109,33^\circ$ $\angle\text{CCC} = 110,5^\circ$
	C -0,14886 H 0,112684	cCH -0,036	cCH (2x)	C-H = 1,122Å $\angle\text{CCC} = 110,5^\circ$

2. Alcenos

Os resultados obtidos para moléculas de alcenos são apresentados nas Tabelas 4.4. e 4.5. Estes dados mostraram que os grupos $\text{CH}_n=$ ($n = 0, 1$ ou 2) apresentam cargas eletricamente neutras e as cargas sobre os hidrogênios nestes grupos insaturados são aproximadamente 0,130e.

Tabela 4.4. Distribuição de cargas eletrônicas em alcenos

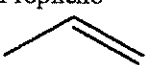
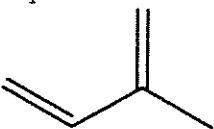
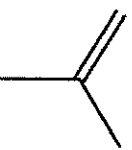
Molécula	Cargas sobre os átomos (e)		Cargas sobre os grupos (e)		Grupo proposto neste trabalho
Propileno 	C	-0,116	CH=	0,013	CH ₃ CH ₂ = CH=
	H	0,130			
	C	-0,277	CH ₂ =	-0,036	
	H	0,124			
	H	0,117			
	C	-0,360	CH ₃	0,023	
	H	0,119			
	H	0,132			
	H	0,132			
Isopreno 	C	-0,306	CH ₂ =	-0,047	CH ₃ CH ₂ = (2x) CH= C=
	H	0,131			
	H	0,128			
	C	-0,093	CH	0,041	
	H	0,134			
	C	0,056	C=	0,056	
	C	-0,320	CH ₂ =	-0,072	
	H	0,125			
	H	0,124			
	C	-0,358	CH ₃	0,021	
	H	0,123			
	H	0,128			
	H	0,128			
	H	0,128			
Isobutileno 	C	-0,300	CH ₂ =	-0,071	CH ₃ (2x) CH ₂ =
	H	0,115			
	H	0,115			
	C	0,016	C	0,016	
	C	-0,352	CH ₃	0,028	
	H	0,115			
	H	0,133			
	H	0,133			
	C	-0,352	CH ₃	0,028	
	H	0,115			
	H	0,133			
	H	0,133			

Tabela 4.4 (continuação). Distribuição de cargas eletrônicas em alcenos

Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
1,3-butadieno 	C	-0,096	CH=	0,038	CH ₂ = (2x) CH= (2x)
	H	0,134			
	C	-0,296	CH ₂ =	-0,038	
	H	0,132			
	H	0,126			
	C	-0,096	CH=	0,038	
	H	0,134			
	C	-0,296	CH ₂ =	-0,038	
	H	0,132			
	H	0,126			
	C	-0,315	CH ₃	0,015	
	H	0,108			
triisobutileno	H	0,106			CH ₃ CH ₂ CH= C=
	H	0,115			
	C	-0,315	CH ₃	0,015	
	H	0,109			
	H	0,106			
	H	0,115			
	C	-0,164	CH	-0,045	
	H	0,119			
	C	-0,132	CH	-0,018	
	H	0,115			
	C	0,020	C	0,020	
	C	-0,205	CH ₂	0,030	
	H	0,109			
	H	0,126			
	C	-0,165	CH	-0,045	
	H	0,120			
	C	-0,321	CH ₃	0,016	
	H	0,111			
	H	0,116			
	H	0,111			
	C	-0,316	CH ₃	0,019	
	H	0,110			
	H	0,108			
	H	0,117			
	C	-0,134	CH	-0,022	
	H	0,111			
	C	-0,323	CH ₃	0,004	
	H	0,111			
	H	0,106			
	H	0,109			
	C	-0,319	CH ₃	0,012	
	H	0,107			
	H	0,121			
	H	0,103			

Tabela 4.5. Distribuição de cargas eletrônicas em alcenos cíclicos

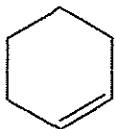
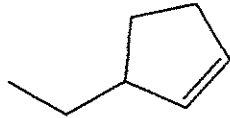
Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
ciclohexeno 	C	-0,218	CH ₂	0,013	cCH ₂ (4x) CH= (2x)
	H	0,112			
	H	0,119			
	C	-0,254	CH ₂	-0,010	
	H	0,118			
	H	0,125			
	C	-0,134	CH	-0,003	
	H	0,131			
	C	-0,134	CH	-0,003	
	H	0,131			
	C	-0,254	CH ₂	-0,010	
	H	0,118			
	H	0,125			
1,3-ciclohexadieno 	C	-0,148	CH	-0,014	cCH ₂ (2x) CH= (4x)
	H	0,134			
	C	-0,135	CH	0,002	
	H	0,137			
	C	-0,135	CH	0,002	
	H	0,137			
	C	-0,148	CH	-0,014	
	H	0,134			
	C	-0,238	CH ₂	0,012	
	H	0,121			
	H	0,129			
	C	-0,238	CH ₂	0,012	
	H	0,121			
	H	0,129			
ciclopentadieno 	C	-0,156	CH	-0,016	cCH ₂ CH= (4x)
	H	0,140			
	C	-0,135	CH	0,007	
	H	0,142			
	C	-0,135	CH	0,007	
	H	0,142			
	C	-0,156	CH	-0,016	
	H	0,140			
	C	-0,261	CH ₂	0,018	
	H	0,140			
	H	0,140			

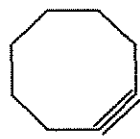
Tabela 4.5 (continuação). Distribuição de cargas eletrônicas em alcenos cíclicos

Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
3-etil-ciclopenteno 	C	-0,145	CH=	-0,014	CH_3 CH_2 cCH_2 cCH CH=
	H	0,132			
	C	-0,114	CH=	0,019	
	H	0,133			
	C	-0,142	CH	-0,023	
	H	0,120			
	C	-0,228	cCH ₂	0,007	
	H	0,120			
	H	0,116			
	C	-0,239	cCH ₂	0,001	
	H	0,118			
	H	0,121			
	C	-0,208	CH ₂	0,014	
	H	0,110			
	H	0,112			
	C	-0,338	CH ₃	-0,004	
	H	0,113			
	H	0,111			
	H	0,110			

3. Alcinos

Na Tabela 4.6 pode ser observado que os grupos $\text{CH}_n\equiv$ ($n = 0$ ou 1) apresentam cargas, em módulo, superiores a $0,07e$. Desta forma, torna-se necessário definir grupos um pouco maiores com o objetivo de obter a neutralidade da carga. Neste trabalho, a estrutura $\text{CH}_n\text{C}\equiv\text{CCH}_m$ ($n = 0, 1, 2$ ou 3 e $m = 0, 1, 2$ ou 3) é proposta como novo grupo principal para os alcinos.

Tabela 4.6. Distribuição de cargas eletrônicas em alcinos

Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
1-butino 	C	-0,429	CH≡	-0,190	CHC≡CCH ₂ CH ₃
	H	0,240			
	C	0,099	C≡	0,099	
	C	-0,254	CH ₂	0,047	
	H	0,151			
	H	0,151			
	C	-0,330	CH ₃	0,044	
	H	0,117			
2-butino 	C	-0,103	C≡	-0,103	CHC≡CCH ₂ CH ₃
	C	-0,339	CH ₃	0,103	
	H	0,147			
	H	0,147			
	H	0,147			
2-pentino 	C	-0,338	CH ₃	0,103	CH ₃ C≡CCH ₂ CH ₃
	H	0,147			
	H	0,147			
	H	0,147			
	C	-0,126	C≡	-0,126	
	C	-0,071	C≡	-0,071	
	C	-0,231	CH ₂	0,058	
	H	0,145			
	H	0,145			
	C	-0,328	CH ₃	0,036	
	H	0,114			
	H	0,125			
Ciclo-octino 	C	-0,071	C≡	-0,071	CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₂
	C	-0,241	CH ₂	0,040	
	H	0,141			
	H	0,140			
	C	-0,213	CH ₂	0,023	
	H	0,113			
	H	0,123			
	C	-0,222	CH ₂	0,008	
	H	0,113			
	H	0,118			

4. Álcoois

Wu e Sandler (1991) mostraram que a carga de um grupo, por exemplo, CH_n pode ser afetada por seus grupos vizinhos como um efeito de proximidade intramolecular. Este efeito fica evidente ao observar as moléculas de álcool nas Tabelas 4.7-4.10. Citando o caso do 1-propanol, observa-se que o CH_2 vizinho ao OH tem carga 0,308e. Desta forma, este grupo não pode ser considerado ser o mesmo que o CH_2 em um alceno. Ao analisar 12 moléculas de álcoois neste trabalho, observou-se que os grupos CH_nOH ($n = 0, 1, 2$ e 3) apresentaram cargas de aproximadamente $-0,02\text{e}$ confirmando deste modo a neutralidade da carga deste grupo definido por Wu e Sandler (1991a).

Tabela 4.7. Distribuição de cargas eletrônicas em álcoois primários.

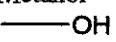
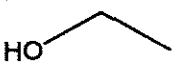
Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
Metanol 	C	-0,014	CH_3	0,316	CH_3OH
	H	0,131			
	H	0,100			
	H	0,100			
	O	-0,655	OH	-0,316	
	H	0,339			
Etanol 	C	-0,339	CH_3	0,026	CH_2OH CH_3
	H	0,129			
	H	0,106			
	H	0,129			
	C	0,102	CH_2	0,296	
	H	0,097			
	H	0,097			
	O	-0,660	OH	-0,322	
	H	0,339			
1-propanol 	C	-0,226	CH_2	0,028	CH_2OH CH_2 CH_3
	H	0,127			
	H	0,127			
	C	-0,351	CH_3	-0,008	
	H	0,121			
	H	0,111			
	H	0,111			
	C	0,121	CH_2	0,309	
	H	0,094			
	H	0,094			
	O	-0,667	OH	-0,329	
	H	0,338			

Tabela 4.7 (continuação). Distribuição de cargas eletrônicas em álcoois primários.

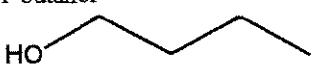
Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
1-butanol 	C	-0,232	CH ₂	-0,015	CH ₂ OH CH ₂ CH ₃
	H	0,109			
	H	0,109			
	C	-0,332	CH ₃	0,007	
	H	0,112			
	H	0,113			
	H	0,113			
	C	-0,220	CH ₂	0,030	
	H	0,125			
	H	0,125			
	C	0,120	CH ₂	0,308	
	H	0,094			
	H	0,094			
	O	-0,668	OH	-0,331	
	H	0,338			
1-pentanol 	C	-0,214	CH ₂	0,008	CH ₂ OH CH ₂ CH ₃
	H	0,111			
	H	0,111			
	C	-0,334	CH ₃	-0,001	
	H	0,113			
	H	0,110			
	H	0,110			
	C	-0,225	CH ₂	-0,012	
	H	0,106			
	H	0,106			
	C	-0,223	CH ₂	0,028	
	H	0,125			
	H	0,125			
	C	0,120	CH ₂	0,309	
	H	0,094			
	H	0,094			
	O	-0,669	OH	-0,331	
	H	0,338			

Tabela 4.8. Distribuição de cargas eletrônicas em álcoois primários ramificados.

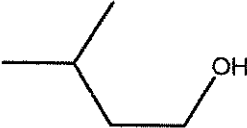
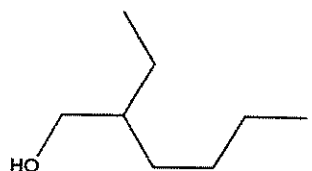
Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
3-metil-1-butanol 	C	-0,147	CH	-0,037	CH_2OH CH_3 CH_2 CH
	H	0,110			
	C	-0,320	CH3	0,014	
	H	0,110			
	H	0,110			
	H	0,113			
	C	-0,212	CH2	0,038	
	H	0,128			
	H	0,122			
	C	-0,323	CH3	0,008	
	H	0,107			
	H	0,112			
2-etil-1-hexanol 	H	0,113			
	C	0,118	CH2	0,310	
	H	0,097			
	H	0,094			
	O	-0,670	OH	-0,333	
	H	0,337			
	C	-0,216	CH2	0,000	CH_2OH CH_3 CH_2 CH
	H	0,108			
	H	0,107			
	C	-0,334	CH3	-0,001	
	H	0,112			
	H	0,111			
	H	0,110			
	C	-0,206	CH2	0,013	
	H	0,109			
	H	0,111			
	C	-0,221	CH2	-0,009	
	H	0,108			
	H	0,104			
	C	-0,145	CH	-0,020	
	H	0,125			
	C	0,137	CH2	0,328	
	H	0,093			
	H	0,098			
	C	-0,204	CH2	0,005	
	H	0,105			
	H	0,104			
	C	-0,336	CH3	0,017	
	H	0,097			
	H	0,157			
	H	0,098			
	O	-0,672	OH	-0,333	
	H	0,340			

Tabela 4.9. Distribuição de cargas eletrônicas em álcoois secundários

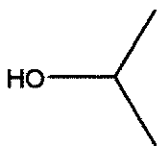
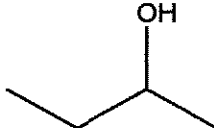
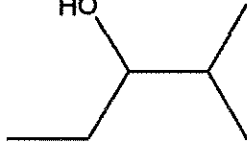
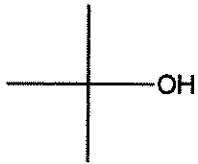
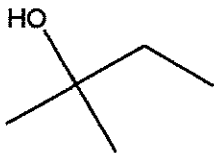
Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
2-propanol 	C	0,198	CH	0,291	CHOH CH ₃ CH ₃
	H	0,093			
	C	-0,327	CH ₃	0,028	
	H	0,128			
	H	0,105			
	H	0,122			
	C	-0,343	CH ₃	-0,006	
	H	0,101			
	H	0,125			
	H	0,111			
2-butanol 	C	0,196	CH	0,293	CHOH CH ₃ CH ₂
	H	0,097			
	C	-0,325	CH ₃	0,034	
	H	0,127			
	H	0,105			
	H	0,126			
	C	-0,214	CH ₂	0,017	
	H	0,108			
	H	0,123			
	C	-0,355	CH ₃	-0,014	
	H	0,122			
	H	0,108			
	H	0,111			
	O	-0,670	OH	-0,330	
	H	0,340			
4-metil-2-pentanol 	C	-0,148	CH	-0,036	CHOH CH ₃ CH ₂ CH
	H	0,112			
	C	-0,320	CH ₃	0,013	
	H	0,110			
	H	0,113			
	H	0,110			
	C	-0,199	CH ₂	0,049	
	H	0,126			
	H	0,122			
	C	-0,323	CH ₃	0,008	
	H	0,107			
	H	0,112			
	H	0,112			
	C	0,206	CH	0,307	
	H	0,101			
	C	-0,344	CH ₃	-0,001	
	H	0,103			
	H	0,127			
	H	0,113			
	O	-0,675	CH	-0,340	
	H	0,334			

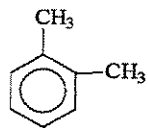
Tabela 4.10. Distribuição de cargas eletrônicas em álcoois terciários

Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
Tert-butanol 	C	0,256	C	0,256	COH CH ₃
	C	-0,308	CH ₃	0,048	
	H	0,126			
	H	0,104			
	H	0,126			
	C	-0,322	CH ₃	0,016	
	H	0,100			
	H	0,128			
	H	0,111			
	C	-0,322	CH ₃	0,016	
	H	0,100			
	H	0,110			
	H	0,128			
	O	-0,669	OH	-0,337	
	H	0,332			
Tert-pentanol 	C	0,263	C	0,263	COH CH ₃ CH ₂
	C	-0,307	CH ₃	0,046	
	H	0,127			
	H	0,104			
	H	0,123			
	C	-0,334	CH ₃	0,011	
	H	0,104			
	H	0,127			
	H	0,114			
	C	-0,199	CH ₂	0,029	
	H	0,106			
	H	0,122			
	C	-0,356	CH ₃	-0,011	
	H	0,120			
	H	0,116			
	H	0,108			
	O	-0,675	OH	-0,338	
	H	0,337			

5. Aromáticos

Na Tabela 4.11 observa-se que os grupos aCH_n presentes em aromáticos apresentam-se como grupos aproximadamente neutros e que a geometria destes grupos diferem da geometria dos grupos CH_n e $CH_n=$ presentes em moléculas de alcanos e alcenos respectivamente; como consequência deste fato, os grupos CH_n ligados ao anel aromático, como o caso do tolueno e do o-xileno, são definidos com aCH_n .

Tabela 4.11. Distribuição de cargas eletrônicas em aromáticos

Molécula	Cargas sobre os átomos (<i>e</i> ⁻)		Cargas sobre os grupos (<i>e</i> ⁻)		Grupo proposto neste trabalho
Benzeno 	C	-0,147	aCH=	0,000	aCH=
	H	0,147			
Tolueno 	C	-0,005	aC	-0,005	aCH= aC= CH ₃
	C	-0,163	aCH	-0,021	
	H	0,142			
	C	-0,140	aCH	0,006	
	H	0,146			
	C	-0,155	aCH	-0,013	
	H	0,142			
	C	-0,341	CH ₃	0,040	
o-xileno 	C	-0,336	CH ₃	0,040	aCH= aC= CH ₃
	H	0,118			
	H	0,129			
	H	0,129			
	C	-0,028	aC	-0,028	
	C	-0,132	aCH	0,007	
	H	0,139			
	C	-0,139	aCH	0,005	
	H	0,144			

6. Ésteres

Nas Tabelas 4.12 e 4.13, observa-se que a presença de dois átomos de oxigênio no grupo funcional das moléculas faz com que a eletronegatividade do grupo COO seja grande. O procedimento adotado para neutralizar os grupos é acrescentar ao grupo carregado ($>0,05e$) o grupamento CH_n mais próximo. Na Tabela 4.12, observa-se que em

moléculas de acetato ($\text{CH}_3\text{COOCH}_n$), o grupo COOCH_n bastaria para assegurar a neutralidade do grupo, entretanto, na Tabela 4.13 pode ser observado que nas moléculas (R_1COOR_2), cujas cadeias laterais (R_1 e R_2) com mais de dois carbonos em ambos os lados do grupamento COO , torna-se necessário adotar um grupo maior ($\text{CH}_n\text{COOCH}_m$) para obter neutralidade do grupo, Diante de tais resultados, optou-se por fazer uso do grupo $\text{CH}_n\text{COOCH}_m$ para diminuir a quantidade de grupos a serem propostos.

Tabela 4.12. Distribuição de cargas eletrônicas em ésteres

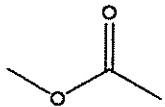
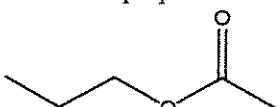
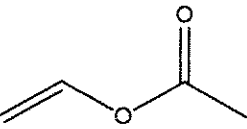
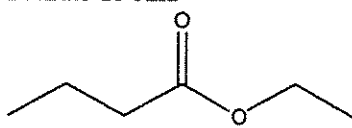
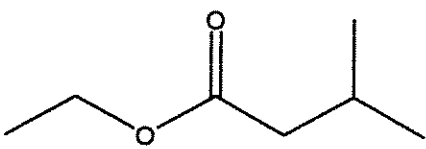
Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
Acetato de metila 	C	-0,442	CH_3	0,028	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
	H	0,129			
	H	0,171			
	H	0,171			
	C	0,772	COO	-0,403	
	O	-0,543			
Acetato de propila 	O	-0,633			
	C	-0,030	CH_3	0,375	
	H	0,157			
	C	0,104	CH_2	0,341	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
	H	0,121			
	H	0,116			
	O	-0,645	COO	-0,408	
	C	0,779			
	O	-0,542			
	C	-0,455	CH_3	0,014	
	H	0,174			
	H	0,147			
	H	0,148			
	C	-0,344	CH_3	0,033	
	H	0,118			
	H	0,155			
	H	0,105			
	C	-0,236	CH_2	0,019	
	H	0,117			
	H	0,138			
Acetato de vinila 	C	-0,439	CH_3	0,041	$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$
	H	0,128			
	H	0,176			
	H	0,176			
	C	0,774	COO	-0,394	
	O	-0,531			
	O	-0,637			
	C	0,240	$\text{CH}=\text{CH}_2$	0,386	
	H	0,146			
	C	-0,338	$\text{CH}_2=\text{CH}$	-0,033	
	H	0,144			

Tabela 4.13. Distribuição de cargas eletrônicas em ésteres

Molécula	Cargas sobre os átomos (e ⁻)		Cargas sobre os grupos (e ⁻)		Grupo proposto neste trabalho
Butirato de etila 	C	-0,353	CH ₂	-0,064	$\text{CH}_2\text{COOCH}_2$ CH_2 CH_3
	H	0,145			
	H	0,145			
	C	0,812	COO	-0,393	
	O	-0,657			
	O	-0,547			
	C	-0,209	CH ₂	0,068	
	H	0,138			
	H	0,138			
	C	0,099	CH ₂	0,337	
	H	0,119			
	H	0,119			
	C	-0,345	CH ₃	0,053	
	H	0,116			
	H	0,141			
	H	0,141			
	C	-0,342	CH ₃	-0,001	
	H	0,123			
	H	0,109			
	H	0,109			
3-metil-butirato de etila 	C	-0,320	CH	-0,189	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ CH CH_3
	H	0,131			
	C	-0,155	CH ₂	0,133	
	H	0,125			
	H	0,163			
	C	0,797	COO	-0,407	
	O	-0,653			
	O	-0,551			
	C	0,097	CH ₂	0,336	
	H	0,122			
	H	0,117			
	C	-0,345	CH ₃	0,052	
	H	0,116			
	H	0,139			
	H	0,142			
	C	-0,328	CH ₃	0,049	
	H	0,112			
	H	0,113			
	H	0,152			
	C	-0,321	CH ₃	0,026	
	H	0,122			
	H	0,109			
	H	0,117			

7. Ácidos

Na Tabela 4.14, pode ser observado que a presença de dois átomos de oxigênio no grupo funcional das moléculas de ácido faz com que a eletronegatividade do grupo seja grande. O procedimento adotado para obter a neutralidade do grupo é adicionar ao grupo carregado ($>0,05e$) o grupamento CH_n mais próximo.

Tabela 4.14. Distribuição de cargas eletrônicas em ácidos.

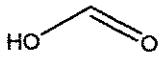
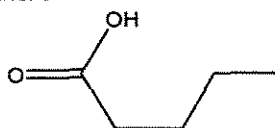
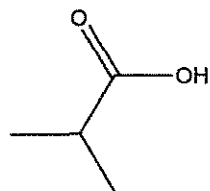
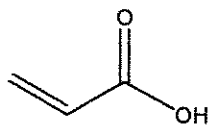
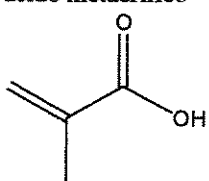
Molécula	Cargas sobre os átomos (<i>e</i> ⁻)		Cargas sobre os grupos (<i>e</i> ⁻)		Grupo proposto neste trabalho
Ácido fórmico 	C	0,607	HCOOH	0,000	HCOOH
	O	-0,599			
	O	-0,524			
	H	0,371			
	H	0,145			
ácido valérico 	C	0,758	COOH	-0,068	CH _n COOH
	O	-0,626			CH _n
	O	-0,568			
	H	0,368			
	C	-0,305	CH ₂	0,013	
	H	0,161			
	H	0,158			
	C	-0,224	CH ₂	0,040	
	H	0,123			
	H	0,142			
	C	-0,238	CH ₂	0,001	
	H	0,119			
	H	0,120			
	C	-0,347	CH ₃	0,014	
	H	0,117			
	H	0,138			
	H	0,106			
Ácido isobutírico 	C	0,774	COOH	-0,056	CH _n COOH
	O	-0,631			CH _n
	O	-0,568			
	H	0,368			
	C	-0,218	CH	-0,057	
	H	0,162			
	C	-0,339	CH ₃	0,056	
	H	0,124			
	H	0,144			
	H	0,128			
	C	-0,339	CH ₃	0,056	
	H	0,124			
	H	0,128			
	H	0,144			

Tabela 4.14 (continuação). Distribuição de cargas eletrônicas em ácidos.

Molécula	Cargas sobre os átomos (<i>e</i> ⁻)		Cargas sobre os grupos (<i>e</i> ⁻)		Grupo proposto neste trabalho
ácido acrílico 	C	0,771	COOH	-0,076	=CH _n COOH =CH _n
	O	-0,635			
	O	-0,582			
	H	0,370			
	C	-0,209	CH=	-0,034	
	H	0,175			
	C	-0,223	CH ₂ =	0,110	
	H	0,152			
	H	0,181			
ácido metacrílico 	C	0,790	COOH	-0,063	=CH _n COOH =CH _n CH _n
	O	-0,641			
	O	-0,584			
	H	0,371			
	C	-0,096	C=	-0,096	
	C	-0,245	CH ₂ =	0,078	
	H	0,142			
	H	0,181			
	C	-0,354	CH ₃	0,081	
	H	0,166			
	H	0,135			
	H	0,135			

8. Aminoácidos

Ao avaliar as cargas sobre os átomos presentes nas moléculas dos aminoácidos apresentados na Tabela 4.15, constatou-se que a carga do nitrogênio possui um valor em torno de $0,70e$ e os hidrogênios ligados a ele possuem cargas aproximadamente $0,9e$. As cargas sobre cada átomo dos grupamentos COOH e do CH que o conecta com o NH₂ são também aproximadamente iguais nas moléculas de aminoácidos estudadas, com exceção da glicina, cuja carga sobre o carbono é de $-0,11e$. Na Tabela 4.15, observa-se também que os grupamentos NH₂, COOH e CH não são neutros de acordo com os critérios adotados neste trabalho. Desta forma, o grupo funcional proposto para representar moléculas de aminoácidos possui a forma CH_nCH(NH₂)COOH. Como a carga do carbono no CH da glicina apresenta carga diferente da encontrada em outras moléculas, a glicina é tratada como um grupo diferente sendo representado pela molécula inteira NH₂CH₂COOH.

Tabela 4.15. Distribuição de cargas eletrônicas em aminoácidos.

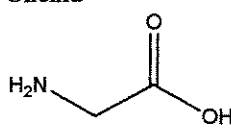
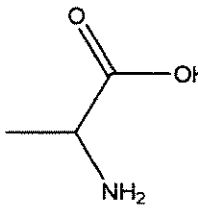
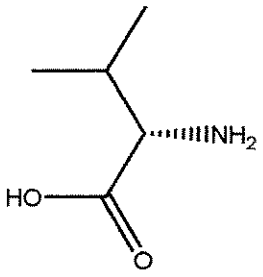
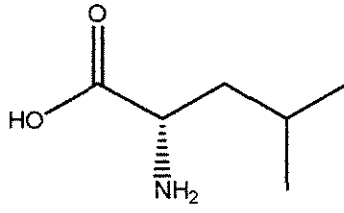
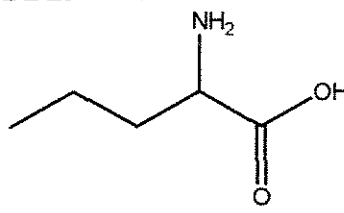
Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
Glicina 	C	-0,076	CH2	0,222	NH ₂ CH ₂ COOH
	H	0,160			
	H	0,138			
	N	-0,744	NH2	-0,159	
	H	0,279			
	H	0,306			
	C	0,761	COOH	-0,063	
	O	-0,629			
	O	-0,565			
DL-alanina 	C	-0,339	CH3	0,069	CH _n CH(NH ₂)COOH
	H	0,147			
	H	0,131			
	H	0,130			
	C	-0,027	CH	0,138	
	H	0,166			
	N	-0,706	NH2	-0,135	
	H	0,280			
	H	0,291			
	C	0,761	COOH	-0,072	
	O	-0,637			
	O	-0,566			
L-valina 	C	-0,333	CH3	0,024	CH _n CH(NH ₂)COOH CH _n
	H	0,111			
	H	0,103			
	H	0,144			
	C	-0,109	CH	0,014	
	H	0,123			
	C	-0,350	CH3	0,025	
	H	0,113			
	H	0,111			
	H	0,151			
	C	-0,010	CH	0,134	
	H	0,144			
	N	-0,737	NH2	-0,151	
	H	0,310			
	H	0,276			
	C	0,789	COOH	-0,045	
	O	-0,630			
	O	-0,574			
	H	0,371			

Tabela 4.15 (continuação). Distribuição de cargas eletrônicas em aminoácidos.

Molécula	Cargas sobre os átomos (e)		Cargas sobre os grupos (e)		Grupo proposto neste trabalho
L -leucina 	C	-0,325	CH3	0,023	$\text{CH}_n\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ CH_n
	H	0,114			
	H	0,122			
	H	0,111			
	C	-0,139	CH	-0,025	
	H	0,114			
	C	-0,318	CH3	0,001	
	H	0,119			
	H	0,107			
	H	0,093			
	C	-0,220	CH2	0,067	
	H	0,176			
	H	0,110			
DL-norvalina 	C	-0,336	CH3	-0,002	$\text{CH}_n\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ CH_n
	H	0,115			
	H	0,110			
	H	0,109			
	C	-0,217	CH2	0,038	
	H	0,107			
	H	0,147			
	C	-0,223	CH2	0,034	
	H	0,128			
	H	0,129			
	C	-0,026	CH	0,138	
	H	0,164			
	N	-0,710	NH2	-0,136	
	H	0,281			
	H	0,293			
	C	0,763	COOH	-0,073	
	O	-0,639			
	O	-0,567			
	H	0,370			

9. Éteres

Na Tabela 4.16 pode ser observado que, para as moléculas de éteres, o grupo CH_n logo após o átomo diretamente ligado ao átomo de oxigênio não é afetado em grande intensidade por efeitos de proximidade. Desta forma, são definidos os grupos CH_nOCH_m ($n = 0, 1, 2$ ou 3 ; $m = 0, 1, 2$ ou 3) para esta espécie química, com cargas dentro dos limites de eletroneutralidade estipulados.

Tabela 4.16. Distribuição de cargas eletrônicas em éteres

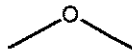
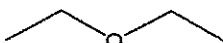
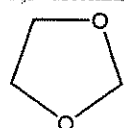
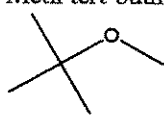
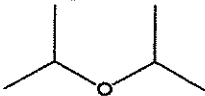
Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
Dimetil éter 	C	-0,005	CH3	0,319	CH_nOCH_m
	H	0,129			
	H	0,097			
	H	0,097			
	O	-0,638	O	-0,638	
	C	-0,005	CH3	0,319	
Dietil éter 	C	-0,344	CH3	0,019	CH_nOCH_m CH_n
	H	0,128			
	H	0,128			
	H	0,106			
	C	0,125	CH3	0,312	
	H	0,094			
	H	0,094			
	O	-0,662	O	-0,662	
	C	0,125	CH3	0,312	
	H	0,094			
	H	0,094			
	C	-0,344	CH3	0,019	
1,3-dioxalano 	C	0,086	CH2	0,342	CH_nOCH_m CH_n
	H	0,122			
	H	0,133			
	C	0,086	CH2	0,342	
	H	0,123			
	H	0,133			
	O	-0,680	O	-0,680	
	O	-0,680	O	-0,680	
	C	0,442	CH2	0,678	
	H	0,118			
	H	0,118			

Tabela 4.16 (continuação). Distribuição de cargas eletrônicas em éteres.

Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
Metil tert-butil éter 	C	-0,307	CH3	0,044	CH _n OCH _m CH _n
	H	0,124			
	H	0,101			
	H	0,124			
	C	0,276	C	0,276	
	C	-0,330	CH3	0,016	
	H	0,108			
	H	0,126			
	H	0,112			
	C	-0,330	CH3	0,016	
	H	0,108			
	H	0,112			
	H	0,126			
	O	-0,671	O	-0,671	
	C	-0,001	CH3	0,319	
	H	0,127			
	H	0,097			
	H	0,097			
Isopropil éter 	C	-0,324	CH3	0,028	CH _n OCH _m CH _n
	H	0,123			
	H	0,125			
	H	0,103			
	C	0,208	CH	0,303	
	H	0,095			
	C	-0,330	CH3	0,010	
	H	0,110			
	H	0,124			
	H	0,106			
	O	-0,682	O	-0,682	
	C	0,208	CH	0,303	
	H	0,095			
	C	-0,324	CH3	0,028	
	H	0,103			
	H	0,125			
	H	0,123			
	C	-0,330	CH3	0,010	
	H	0,106			
	H	0,110			
	H	0,124			

10. Cetonas

Pode ser observado na Tabela 4.17 que o grupamento C=O em moléculas de cetonas demonstra um caráter eletricamente neutro ($<0,05e$); sendo assim, este grupo foi definido para representar este tipo de molécula no modelo UNIFAC modificado neste trabalho.

Tabela 4.17. Distribuição de cargas eletrônicas em cetonas.

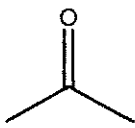
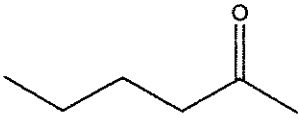
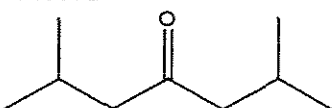
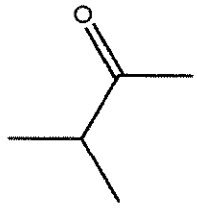
Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
Acetona 	C	0,501	CO	-0,027	C=O CH _n
	O	-0,528			
	C	-0,419	CH3	0,013	
	H	0,136			
	H	0,159			
	H	0,136			
	C	-0,419	CH3	0,013	
	H	0,159			
	H	0,136			
	H	0,136			
2-hexanona 	C	0,501	CO	-0,027	C=O CH _n
	O	-0,528			
	C	-0,419	CH3	0,013	
	H	0,136			
	H	0,159			
	H	0,136			
	C	-0,419	CH3	0,013	
	H	0,159			
	H	0,136			
	H	0,136			
	H	0,124			
	H	0,114			
	C	-0,228	CH2	0,033	
	H	0,111			
	H	0,151			
	C	-0,333	CH3	0,003	
	H	0,118			
	H	0,115			

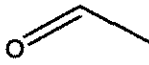
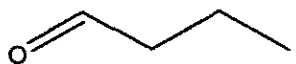
Tabela 4.17 (continuação). Distribuição de cargas eletrônicas em cetonas.

Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
Diisobutircetona 	C	0,513	CO	-0,040	C=O CH _n
	O	-0,553			
	C	-0,300	CH ₂	-0,026	
	H	0,137			
	H	0,137			
	C	-0,124	CH	0,014	
	H	0,137			
	C	-0,279	CH ₂	-0,008	
	H	0,149			
	H	0,122			
	C	-0,148	CH	-0,032	
	H	0,116			
	C	-0,319	CH ₃	0,023	
	H	0,118			
	H	0,114			
	H	0,110			
	C	-0,327	CH ₃	0,043	
	H	0,108			
	H	0,153			
	H	0,109			
	C	-0,323	CH ₃	0,005	
	H	0,116			
	H	0,107			
	H	0,105			
	C	-0,333	CH ₃	0,022	
	H	0,110			
	H	0,095			
	H	0,149			
Metil-isopropil-cetona 	C	0,525	CO	-0,015	C=O CH _n
	O	-0,540			
	C	-0,422	CH ₃	0,015	
	H	0,139			
	H	0,160			
	H	0,139			
	C	-0,220	CH	-0,062	
	H	0,157			
	C	-0,341	CH ₃	0,031	
	H	0,128			
	H	0,130			
	H	0,114			
	C	-0,341	CH ₃	0,031	
	H	0,128			
	H	0,114			
	H	0,130			

11. Aldeídos

Na Tabela 4.18 pode ser observado que o grupamento CHO presente em moléculas de aldeído demonstra um caráter eletricamente neutro ($<0,05e$); assim, este grupo foi definido para representar este tipo de molécula no modelo UNIFAC modificado neste trabalho. O grupo definido para a molécula do formaldeído corresponde à molécula inteira, pois não seria possível definir o átomo de hidrogênio como um grupo,

Tabela 4.18. Distribuição de cargas eletrônicas em aldeídos.

Molécula	Cargas sobre os átomos (e^-)		Cargas sobre os grupos (e^-)		Grupo proposto neste trabalho
Formaldeído 	O	-0,447	HCHO	0,000	HCHO
	C	0,247			
	H	0,100			
	H	0,100			
Acetaldeído 	O	-0,489	CHO	-0,011	CHO
	C	0,381			CH _n
	H	0,098			
	C	-0,433	CH ₃	0,011	
	H	0,161			
	H	0,142			
	H	0,142			
Propionaldeído 	C	-0,362	CH ₃	0,014	CHO
	H	0,122			CH _n
	H	0,122			
	H	0,132			
	C	-0,313	CH ₂	0,004	
	H	0,159			
	H	0,159			
	C	0,380	CHO	-0,019	
	O	-0,501			
	H	0,102			
Butiraldeído 	O	-0,504	CHO	-0,019	CHO
	C	0,383			CH _n
	H	0,102			
	C	-0,308	CH ₂	0,004	
	H	0,156			
	H	0,156			
	C	-0,244	CH ₂	-0,005	
	H	0,119			
	H	0,119			
	C	-0,335	CH ₃	0,021	
	H	0,121			
	H	0,117			
	H	0,117			

Na Tabela 4.19 são apresentados todos os grupos-*ab initio* descritos neste trabalho, os grupos definidos por Wu e Sandler (1991a) e os grupos utilizados no UNIFAC (FREDENSLUND *et al.*, 1975, 1977),

Tabela 4.19. Comparação entre grupos funcionais,

Família	Grupos Funcionais					
	UNIFAC-Original		Wu e Sandler (1991a)		Este Trabalho	
	Grupo Principal	Subgrupo	Grupo Principal	Subgrupo	Grupo principal	Subgrupo
Alcano	CH_n	$n = 0, 1, 2, 3, 4$	CH_n	$n = 0, 1, 2, 3, 4$	CH_n	$n = 0, 1, 2, 3, 4$
	cCH_n	$n = 0, 1, 2$			cCH_n	$n = 0, 1, 2$
Alceno	$\text{CH}_n=\text{CH}_m$	$n = 0, 1, 2$ $m = 0, 1, 2$	$\text{CH}_n=$	$n = 0, 1, 2$	$\text{CH}_n=$	$n = 0, 1, 2$
Alcino	---		$\text{CH}_n\equiv$	$n = 0, 1$	$\text{CH}_n\text{C}\equiv\text{CCH}_m$	$n = 0, 1, 2, 3, 4$ $m = 0, 1, 2, 3$
Alcool	OH P1 P2		CH_nOH	$n = 0, 1, 2, 3$	CH_nOH	$n = 0, 1, 2, 3$
Aromático	aCH		aCH		aCH_n	$n = 0, 1$
Éster	CH_nCOO	$n = 2, 3$	HCOOCH_m $\text{CH}_n\text{COOCH}_m$	$n = 0, 1, 2, 3$ $m = 0, 1, 2, 3$	HCOOCH_m $\text{CH}_n\text{COOCH}_m$	$n = 0, 1, 2, 3$ $m = 0, 1, 2, 3, 4$
Ácido	COOH		CH_nCOOH	$n = 0, 1, 2, 3$	HCOOH CH_nCOOH	$n = 0, 1, 2, 3$
Aminoácidos	---		---	---	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_n\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	$n = 0, 1, 2, 3$
Éter	CH_nO	$n = 0, 1, 2, 3$	CH_nOCH_m	$n = 0, 1, 2, 3$ $m = 0, 1, 2, 3$	CH_nOCH_m	$n = 0, 1, 2, 3$ $m = 0, 1, 2, 3$
			cCH_nOCH_m	$n = 0, 1, 2$ $m = 0, 1, 2$	cCH_nOCH_m	$n = 0, 1, 2$ $m = 0, 1, 2$
Cetona	CH_2CO		CH_nCOCH_m	$n = 0, 1, 2, 3$ $m = 0, 1, 2, 3$	C=O	
Aldeído	COH		CH_nCOH	$n = 0, 1, 2, 3$	COH	

CAPITULO 5

PARÂMETROS ESTRUTURAIS DE COMPONENTES PUROS

Abrams e Prausnitz (1975), em suas explanações sobre o modelo UNQUAC, definiram que uma molécula de componente i é representada por um conjunto de segmentos unidos; o número de segmentos por moléculas é r_i . E que, por definição, enquanto todos os segmentos tiverem o mesmo tamanho, eles diferem na área de contato externa; por exemplo, no pentano de cadeia normal, os dois grupos metila finais têm áreas externas maiores que os três grupos metileno do interior da cadeia; no neopentano, o carbono central não tem qualquer área de contato externa. Para uma molécula de componente i , o número de vizinhos externos mais próximos é determinado por zq_i onde z é o número de coordenação do reticulado e q_i é um parâmetro proporcional à área de superfície externa da molécula.

5.1. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE VOLUME E ÁREA DE GRUPO

Conforme as definições de Abrams e Prausnitz (1975), os parâmetros estruturais r e q no modelo UNQUAC são, respectivamente, os volumes e área das moléculas em relação ao volume e área de um segmento padrão.

$$r_i = \frac{V_{wi}}{V_{ws}} \quad (5.1)$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{A_{ws}} \quad (5.2)$$

Estes autores definiram que V_{wi} e A_{wi} são os volumes e áreas de van der Waals de uma molécula, calculados de acordo com Bondi (1968) e V_{ws} e A_{ws} são os volumes e áreas de van der Waals de um segmento padrão. A escolha do segmento padrão é feita de forma

arbitrária e estes autores o definiram como sendo uma esfera de tal modo que, para uma molécula de polimetileno linear de comprimento infinito a identidade

$$\left(\frac{z}{2}\right) \cdot (r - q) = r - 1 \quad (5.3)$$

pudesse ser satisfeita. O número de coordenação é igual a 10. O volume de uma esfera padrão em termos de seu raio R_{ws} é dado por,

$$V_{ws} = \frac{4}{3} \pi \cdot R_{ws}^3 \quad (5.4)$$

e a área dada por,

$$A_{ws} = 4 \cdot \pi \cdot R_{ws}^2 \quad (5.5)$$

Os volume e área de van der Waals de um n-mer de polimetileno são n vezes o volume e área de um grupo metileno dados por Bondi (1968); isto é,

$$V_{wi} = n \cdot (10,23) \text{ cm}^3 / \text{mol} \quad (5.6)$$

$$A_{wi} = n \cdot (1,35) \times 10^9 \text{ cm}^2 / \text{mol} \quad (5.7)$$

e substituindo as equações 5.1, 5.2 e 5.4-5.7 em 5.3 quando n tende a infinito produz uma equação que fixa $R_{ws} = 1,818 \times 10^{-8} \text{ cm/molécula}$, substituindo este valor nas equações 5.4 e 5.5 produz um valor de volume de segmento padrão de $15,17 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e um valor de área de segmento padrão de $2,5 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$. Desta forma, as equações 5.1 e 5.2 tomam-se as bem conhecidas equações

$$r_i = \frac{V_{wi}}{15,17} \quad (5.8)$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{2,5 \times 10^9} \quad (5.9)$$

Posteriormente, na fundamentação do modelo UNIFAC (FRENDSLUND et al., 1975) os parâmetros de componentes puros, r_i e q_i , foram calculados como sendo a soma dos parâmetros de volume e área de grupos, R_k e Q_k .

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (5.10)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (5.11)$$

sendo que os parâmetros de volume e área de grupos R_k e Q_k são definidos de forma semelhante às equações (5.1) e (5.2)

$$R_i = \frac{V_{wi}}{V_{ws}} \quad (5.12)$$

$$Q_i = \frac{A_{wi}}{A_{ws}} \quad (5.13)$$

entretanto, V_{wi} e A_{wi} são os volumes e áreas de van der Waals dos grupos.

Desta forma, para que o modelo UNIFAC-Campinas possa ser utilizado faz-se necessário determinar os parâmetros de volume e área dos novos grupos propostos. A seguir, será apresentada uma revisão de alguns métodos que podem ser utilizados para determinar o volume molecular e área superficial.

5.1.1. Propriedades de átomos em moléculas: Métodos para a determinação do volume molecular e área superficial.

- *Modelos de esferas rígidas*

Foi apontado por Bragg (1920) que se pode modelar uma estrutura cristalina por meio de uma representação de seus átomos utilizando esferas com raios característicos. Os raios são determinados empiricamente de um grupo de medidas experimentais de forma que as esferas de átomos ligados estarão em contato aproximado. Esta observação foi seguida pelo estabelecimento de conjuntos de raios atômicos (iônicos) por vários pesquisadores - Goldschmidt, Pauling, Zachariasen, Slater e outros (BADER *et al.*, 1987).

A idéia de representar a estrutura espacial utilizando esferas atômicas centralizadas de raios fixos em relação às posições médias dos núcleos determinadas experimentalmente tem sido estendida a sistemas diferentes de sistemas cristalinos e é usada para outros propósitos além de quantificar ou prever estruturas cristalinas. As propriedades que se tenta determinar usando o "modelo atômico de esferas rígidas" são: a forma de uma molécula, o volume que ocupa no espaço, e a área superficial associada. Bondi chama o volume ocupado por uma molécula, quer dizer, o volume impenetrável a outras moléculas, como o volume de van der Waals e os raios correspondentes das esferas atômicas, os raios de van der Waals. Os raios determinados por distâncias de contato de van der Waals entre moléculas como necessário para determinar densidades de líquidos e sólidos, cinética de colisão de seções cruzadas, e outras propriedades do estado líquido resultam em esferas que se sobrepõem umas a outras de átomos vizinhos (BADER *et al.*, 1987).

Rowland e Taylor (1996) citam que há bastante familiaridade na idéia de que átomos de um determinado elemento podem ser considerados como esferas rígidas cujos raios (os raios de van der Waals) são característicos de cada elemento. Isto é uma aproximação: átomos não são completamente rígidos, os seus tamanhos efetivos dependem do ambiente e estado de hibridação, e alguns átomos ligados não são perfeitamente esféricos, mas "aplainados" nos pólos. Porém, o modelo simples de esfera rígidas permanece como um formalismo tolerável e evidentemente útil. Assim, as tabelas originais de raio de van der Waals por Bondi (baseados em dados de difração de raios-X, seções transversais de colisão da cinética dos gases, densidades críticas, e propriedades do estado líquido) ainda é muito citada, assim como também são freqüentemente citadas as tabelas contendo os raios de Pauling.

Além disso, foram propostos numerosos algoritmos que levam em conta o volume comum de esferas atômicas sobrepostas no cálculo do volume molecular. O esquema proposto por Gavezzotti foi usado para calcular os volumes de cavidades em cadeias de compostos e matrizes cristalinas e na análise de fatores esteéricos que influenciam reações no estado sólido (BADER *et al.*, 1987).

O modelo de esferas rígidas tem sido útil na determinação da conformação de cadeias de peptídeos. Segundo Bader *et al.* (1987), Richards (1977), o modelo de esferas rígidas tem sido usado para considerar o empacotamento de grupos de átomos em proteínas

e a área de interfaces de solvente-proteína. A forma e área da superfície exposta de uma molécula variam com as dimensões da molécula usada para testar sua superfície, alcançando um valor limite quando o tamanho da molécula-teste (sonda) cresce. Por causa deste problema, Richards fez a distinção, como pode ser observado na Figura 5.1, entre o envelope de van der Waals (a superfície exterior como determinado pelo modelo de esferas rígidas), a superfície acessível (a superfície contínua definida pelo lugar do centro da molécula-teste como o trajeto sobre a superfície de van der Waals), a superfície de contato (aquelas partes da superfície de van der Waals que entram de fato em contato com a superfície da sonda), e a superfície reentrante (como definido pela parte de revestimento interior da sonda quando entra simultaneamente em contato com mais de um átomo). As últimas duas superfícies se combinam para formar uma superfície contínua que é uma possível definição da superfície molecular, uma superfície chamada de superfície acessível do solvente (BADER *et al.*, 1987).

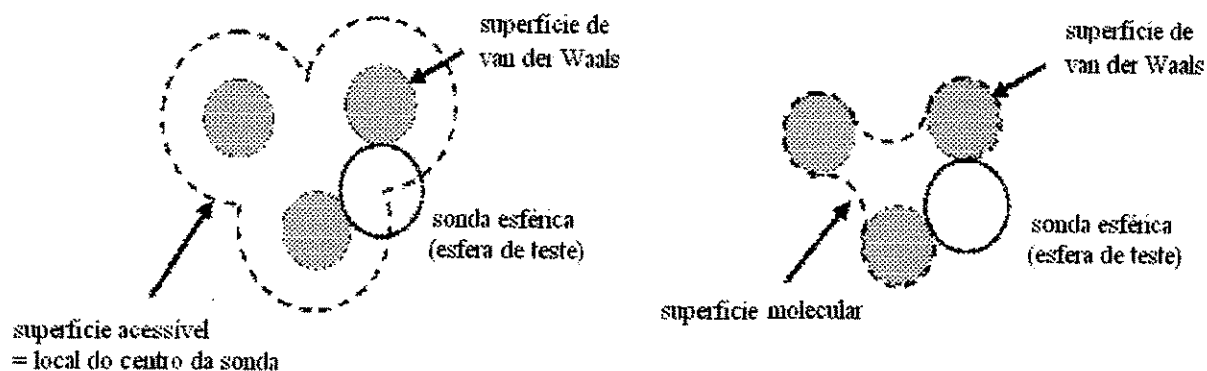


Figura 5.1. Superfície acessível e superfície molecular de uma molécula.

Connolly (1983) calcula o volume excluído do solvente de uma molécula por uma determinação direta do volume encerrado pela superfície acessível do solvente, a superfície, e sua área sendo determinadas por um procedimento analítico. Este método é mais preciso que os anteriores por causa de seu tratamento analítico da superfície e sua área e porque evita o problema de responder por sobreposições das esferas atômicas de segunda ordem e ordem superior.

- *Modelos baseados na mecânica quântica*

Todos os métodos anteriores estão baseados no modelo de esferas rígidas de um átomo. Em 1987, Bader e colaboradores, em um estudo das distribuições de carga utilizando o método Hartree-Fock em moléculas diatômicas homonucleares, demonstraram que um contorno externo da densidade de carga pode ser usado para assinalar um tamanho e uma forma a uma molécula por suas interações não ligadas com outras moléculas, isto é, define o envelope de van der Waals. Para isto foi mostrado que o contorno de 0,002-ua ($1,000 \text{ ua} = 6,748 \text{ e/\AA}^3$) produz dimensões para as moléculas de N_2 e de O_2 que estavam em razoável concordância com diâmetros determinados de dados de teoria cinética.

O volume molecular é freqüentemente usado em cálculos levam em consideração os efeitos do solvente sobre a molécula do soluto.

Métodos de solvatação em meio contínuo

Os métodos de meio contínuo estão direcionados ao estudo de efeitos solventes em sistemas moleculares e são embasados no conceito da cavidade molecular na distribuição contínua de solvente na qual o soluto está alocado. Para ter uma descrição realística de efeitos solventes dentro desta aproximação, a cavidade deve ser modelada com precisão na forma da molécula. Esta exigência introduz uma correlação rígida entre a cavidade e o volume molecular: a cavidade pode ser vista como o molde do soluto nesta distribuição contínua de solvente (POMELLI e TOMASI, 1998).

Os modelos utilizados para representar sistemas em soluções são referenciados como “métodos de campo de reação autoconsistente” (*Self-Consistent Reaction Field – SCRF*). Estes métodos tratam o solvente como um meio contínuo de constante dielétrica uniforme ϵ : o campo de reação. O soluto é alojado em uma cavidade dentro do solvente. Existem várias aproximações SCRF e elas diferem na maneira que o método define a cavidade e o campo de reação. A seguir, serão apresentados dois métodos de solvatação em meio contínuo.

i. *Modelo de campo de reação de Onsager*

O modelo de SCRF mais simples é o modelo de campo de reação de Onsager. Neste método, o soluto ocupa uma cavidade esférica de raio a_0 dentro do campo do solvente. Um dipolo na molécula irá induzir um dipolo no meio, e o campo elétrico aplicado pelo dipolo do solvente irá por sua vez interagir com o dipolo molecular, levando à estabilização da rede (FORESMAN e FRISCH, 1996). Na Figura 5.2, é ilustrado o modelo de campo de reação de Onsager.

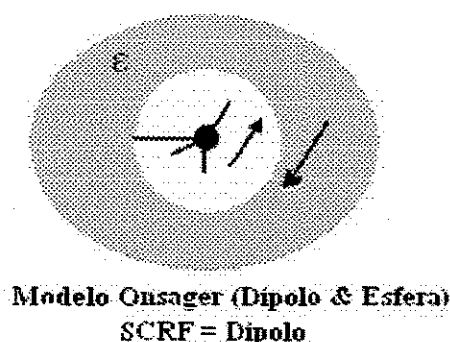
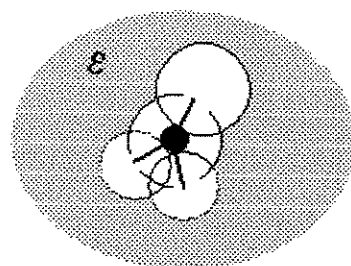


Figura 5.2. Modelo de campo de reação de Onsager.

ii. *Modelo de meio contínuo polarizável (Polarizable Continuum Model - PCM)*

Um método de meio contínuo muito mais sofisticado, chamado de “Modelo de meio contínuo polarizável” de Tomasi (TOMASI, 1981), é um das aproximações mais usadas para descrever sistemas moleculares embutidos em soluções líquidas. O método PCM coloca um soluto em uma cavidade formada por uma união de esferas centrada em cada átomo. O PCM também inclui um tratamento mais exato da interação eletrostática com o meio circunvizinho, como o potencial eletrostático do soluto gera uma “carga de superfície aparente” na superfície da cavidade. O procedimento computacional divide esta superfície em pequenas porções chamadas de tesserae na qual a carga de superfície (e contribuições para o gradiente) é avaliada. Tipicamente as esferas que definem a cavidade são 1,2 vezes o raio de van der Waals (FORESMAN e FRISCH, 1996). Na Figura 5.2 é ilustrado o modelo de meio contínuo polarizável.



Modelo PCM de Tomasi
SCRF = Dipolo

Figura 5.3. Modelo de meio contínuo polarizável.

5.1.2. Determinação do volume molecular e área superficial.

Neste trabalho, o volume molecular e área superficial foram calculados usando métodos de solvatação em meio contínuo polarizável (PCM) utilizando o software GAMESS – versão 6.3 (SCHMIDT *et al.*, 1993) utilizando RHF/6-31G e ciclohexano como solvente. As geometrias das moléculas utilizadas nos cálculos PCM foram previamente otimizadas utilizando o software Gaussian 98 usando HF/3-21G*. Neste trabalho, optou-se por utilizar o software GAMESS para realizar os cálculos de solvatação após ser constatado que o tempo de execução dos cálculos eram bem menores quando comparado com o tempo de execução do Gaussian 98, principalmente quando o número de carbonos na cadeia das moléculas era superior a 10.

- *Validação da metodologia*

Prévios estudos sobre volumes moleculares sugerem que existe uma significativa correlação empírica entre o volume molecular (V_M) e o volume molar (V_m) no estado líquido para uma grande variedade de moléculas orgânicas. A relação entre o volume molecular (V_M) e o volume molar (V_m) medido experimentalmente foi primeiramente estudada por Bader e colaboradores (1987), sendo que estes pesquisadores encontraram que a relação V_M/V_m é próxima a 0,7 para os alcanos de cadeia normal estudados. Posteriormente, Wong e colaboradores (1995) estenderam a comparação a uma ampla seleção de moléculas orgânicas, incluindo hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, aminas, nitrilas, ácidos carboxílicos, sulfetos e haletos. Além disso, estes

autores fizeram as comparações restritas a volumes molares medidos no estado líquido e observaram que as relações eram praticamente constantes, variando apenas de 0,70 a 0,83. Os volumes moleculares calculados por Bader, Wong e seus colaboradores estão baseados na distribuição de densidade de elétrons no vácuo.

Com o intuito de validar a metodologia de determinação dos volumes moleculares utilizando modelo de solvatação em meio contínuo polarizável neste trabalho, foi realizado um teste de verificação se a relação entre o volume molecular calculado V_M e o volume molar no estado líquido V_m de 18 moléculas orgânicas se encontrava dentro do limite de 0,7 a 0,83 e desta forma comprovar a boa qualidade dos resultados. Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 5.1. Comparação entre os volumes moleculares calculados e os volume molares medidos^a.

Componente	Fórmula	Volume molar V_m (cm ³ /mol)	Volume molar V_m (Å ³)	PCM solvente=ciclohexano GAMESS RHF/6-31+G(D) Volume molecular - V_M (Å ³)	V_M/V_m
Metano	CH ₄	37,969	63,040	43,253	0,69
Etano	C ₂ H ₆	55,229	91,697	66,311	0,72
Propano	C ₃ H ₈	75,700	125,685	89,686	0,71
Butano	C ₄ H ₁₀	96,484	160,193	112,976	0,71
Pentano	C ₅ H ₁₂	116,045	192,670	136,415	0,71
Hexano	C ₆ H ₁₄	131,362	218,101	159,602	0,73
2-metil-butano	C ₅ H ₁₂	117,065	194,363	135,448	0,70
2-metil-pentano	C ₆ H ₁₄	132,925	220,696	158,537	0,72
2,3-dimetil-butano	C ₆ H ₁₄	131,150	217,749	157,587	0,72
2,2-dimetil-propano	-	105,350	174,913	138,188	0,79
2,2-dimetil-butano	C ₆ H ₁₄	133,713	222,004	157,224	0,71
2,2-dimetil-pentano	-	148,893	247,207	183,809	0,74
2,2,3-trimetil-butano	-	145,863	242,177	181,017	0,75
3,3-dimetil-pentano	-	145,865	242,180	181,376	0,75
Ciclobutano	C ₄ H ₈	81,424	135,188	98,925	0,73
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	94,612	157,085	119,056	0,76
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	108,856	180,734	140,177	0,78
Metil-ciclohexano	C ₇ H ₁₄	128,127	212,730	163,478	0,77

^a dados obtidos do banco de dados DIPPR

Na Tabela 5.1 pode ser observado que para todas as moléculas testadas a relação V_M/V_m estava dentro da faixa de 0,7 – 0,83, sendo que todos os dados apresentados foram avaliados sob condições normais de temperatura e pressão. Sob tais condições de temperatura e pressão, Bader e colaboradores (1987) constataram que os volumes

moleculares calculados com base em um envelope de densidade de 0,001 ua para o n-pentano e n-hexano eram $135,414\text{\AA}^3$ e $158,908\text{\AA}^3$, respectivamente. Estes dados estão em boa concordância com os valores calculados neste trabalho cujos volumes moleculares do n-pentano e do n-hexano foram $136,415\text{\AA}^3$ e $159,602\text{\AA}^3$, respectivamente. Estes resultados apresentaram desvios relativos em relação aos dados de literatura de 0,74% e 0,44%, respectivamente. Diante de tais resultados, pode ser concluído que a utilização de modelos de solvatação PCM é uma metodologia apta para a determinação do volume molecular.

- *Determinação do volume molecular e área superficial do segmento padrão.*

Neste trabalho, o metileno ($:\text{CH}_2$) é adotado como segmento padrão utilizado na equação 5.8. O volume e área superficial do grupo foram determinados utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente (PCM, RHF/6-31 G, solvente = ciclohexano) e obteve-se como resultado um volume de cavidade de $39,4379\text{\AA}^3$ e área superficial de $57,0533\text{\AA}^2$. Na Figura 5.3 é mostrada a superfície da cavidade obtida nestes cálculos.

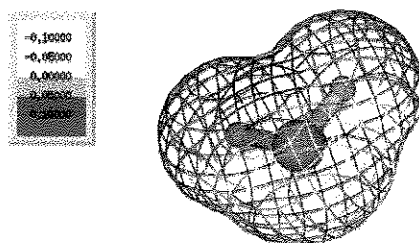


Figura 5.4. Superfície de resposta fornecida pelo GAMESS para o metileno (Estrutura visualizada com o software Molden).

Desta forma, os valores de volume molecular e área superficial determinados são substituídos nas equações 5.12 e 5.13 para se obter os parâmetros de volume e área de grupo *ab initio*.

$$R_i = \frac{V_{wi}}{39,4379} \quad (5.14)$$

$$Q_i = \frac{A_{wi}}{57,0533} \quad (5.15)$$

- *Determinação do Volumes moleculares e Áreas superficiais dos grupos.*

Os primeiros testes realizados para determinar os volumes e áreas dos grupos consistiram em isolar a estrutura dos grupos das moléculas previamente otimizadas, pois desta forma a estrutura geométrica permaneceria com as características dos grupos formadores das moléculas originais. Na figura 5.4 é representado tal procedimento, isolando o grupo CH₂ na molécula de n-propano com a substituição de todos os outros átomos da molécula em *átomos fantasmas*. Posteriormente, eram executados os cálculos de volume e área molecular com os métodos de solvatação PCM para cada grupo.

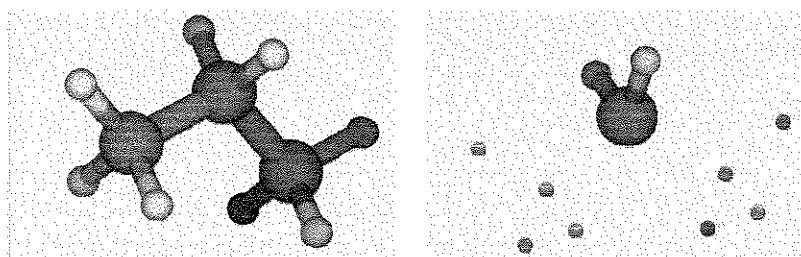


Figura 5.5. Molécula de n-propano e grupo CH₂ isolado.

Os resultados obtidos com a utilização do deste procedimento não se mostraram adequados, pois ao realizar um teste de reconstituição da molécula, ou seja, a soma de todos os grupos funcionais que constituem cada molécula, constatou-se que o volume e a área das moléculas construídas eram maiores que o volume e área das moléculas originais. Tais resultados são atribuídos ao fato de que, ao isolar os grupos, os elétrons desemparelhados nestes grupos causam uma expansão na nuvem eletrônica (região de probabilidade de localização dos elétrons) e, conseqüentemente, proporciona um aumento dos tamanhos destas estruturas.

Diante do fato de não ser possível realizar a determinação direta do volume e área dos grupos, neste trabalho optou-se por determinar o volume molecular e área superficial de um grande número de moléculas utilizando o modelo de solvatação. Em seguida, foi realizado o particionamento dos volumes e áreas das moléculas de modo proporcional aos grupos necessários para formar as referidas moléculas e, quando possível, os grupos foram

avaliados por diferença entre os volumes e áreas de diferentes moléculas. Por exemplo, o volume e a área do grupo CH_3 foram determinados dividindo pela metade o volume e área molecular do etano. O volume do grupo CH_2 foi obtido, por exemplo, subtraindo o volume de dois grupos CH_3 do volume da molécula do n-propano, subtraindo o volume de dois grupos CH_3 do volume da molécula do n-butano e dividindo pela metade o valor resultante; o mesmo procedimento foi adotado para o cálculo da área. Tais procedimentos puderam ser realizados, pois como pode ser observado no capítulo 5, as geometrias dos grupos propostos neste trabalho eram pouco afetadas pelo ambiente intramolecular.

Nas Tabelas 5.2 – 5.23, são apresentados os volumes moleculares (volumes das cavidades) e áreas superficiais de diversos tipos de moléculas orgânicas, incluindo alcanos, alcenos, álcoois, hidrocarbonetos aromáticos, ácidos, aminoácidos, ésteres, éteres, cetonas e aldeídos. Nestas tabelas, são apresentados também os volumes e áreas de vários grupos funcionais observados.

i. Alcano acíclico

Nas Tabelas 5.2 e 5.3 são apresentados os volumes moleculares e áreas superficiais da água e dos grupos CH_n característicos em 6 moléculas de alcanos de cadeia normal e 20 moléculas de alcanos de cadeia ramificada. São apresentados também os valores médios dos valores observados para cada um dos grupos.

Tabela 5.2. Volumes moleculares da água e dos grupos CH_n

GAMESS							
PCM solvente=ciclohexano	Volume (A ³)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas (A ³)					
Componente	RHF/6-31+G(D)	H ₂ O	CH ₄	CH ₃	CH ₂	CH	C
Água	30,407	30,407		-	-		
Metano	43,253		43,253	-	-		
Etano	66,311			33,155	-		
Propano	89,686			33,155	23,376		
Butano	112,976			33,198	23,290		
Pentano	136,415			33,049	23,439		
Hexano	159,602			33,426	23,188		
2-metil-propano	112,885					13,295	
2-metil-butano	135,448					12,534	
2-metil-pentano	158,537					12,301	
2,3-dimetil-butano	157,587					12,400	
2,2-dimetil-propano	138,188						5,401
2,2-dimetil-butano	157,224						1,114
2,2-dimetil-pentano	183,809						4,376
3,3-dimetil-pentano	181,376						1,942
2,2,3-trimetil-butano	181,017						2,400
2,3,3-trimetil-pentano	202,186						0,247
2,3-dimetil-3-etil-pentano	223,627						-1,636
2,3-dimetil-2-propil-butano	226,828						1,565
4,4-dimethyl-heptano	229,186						3,107
3-metil-2,2-dietil-pentano	246,602						-1,983
3,3-dietil-hexano	248,701						-0,701
2-metil-3,3-dietil-pentano	244,351						-4,235
3-metil-4,4-dimetil-heptano	250,229						1,644
2,2,3-trietil-pentano	271,644						-0,265
4,4-dietil-heptano	272,570						-0,156
2,6-dimetil-4,4-dietil-heptano	315,525						-2,213
Valor médio dos grupos		30,407	43,253	33,197	23,323	12,632	0,663

Na Tabela 5.2 pode ser observado que existe boa reprodutibilidade dos valores obtidos para os grupos CH₃, CH₂, CH. Entretanto, os grupos C em algumas moléculas apresentaram valores negativos para o volume molecular; estes resultados são atribuídos ao fato da grande proximidade dos grupos vizinhos com o carbono central e a sobreposição dos volumes característicos dos grupos vizinhos em moléculas de estrutura molecular compacta. Para assegurar que os valores a serem utilizados neste trabalho fossem representativos, foram calculados volumes de moléculas com estruturas bastante diferentes

Capítulo 5 - Parâmetros estruturais de componentes puros

e valores médios foram utilizados. Na Tabela 5.3 pode ser constatado que os grupos vizinhos bloqueiam completamente o acesso aos grupos CH e C, ou seja, estes grupos não apresentam área de contato externo.

Tabela 5.3. Áreas superficiais da água e dos grupos CH_n

GAMESS							
PCM solvente=ciclohexano	Área (Å ²)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas (Å ²)					
Componente	RHF/6-31+G(D)	H2O	CH4	CH3	CH2	CH	C
Água	48,466	48,466		-	-		
Metano	61,713		61,713	-	-		
Etano	86,189			43,094	-		
Propano	108,272			43,094	22,083		
Butano	130,196			43,174	21,924		
Pentano	152,118			43,175	21,922		
Hexano	173,884			43,410	21,766		
2-metil-propano	127,146					-2,423	
2-metil-butano	146,595					-4,897	
2-metil-pentano	168,417					-5,000	
2,3-dimetil-butano	161,810					-5,474	
2,2-dimetil-propano	142,654						-30,104
2,2-dimetil-butano	159,965						-34,718
2,2-dimetil-pentano	181,152						-35,454
3,3-dimetil-pentano	176,121						-40,485
2,2,3-trimetil-butano	172,847						-43,101
2,3,3-trimetil-pentano	189,921						-47,951
2,3-dimetil-3-etil-pentano	204,809						-54,986
2,3-dimetil-2-propil-butano	211,300						-48,495
4,4-dimethyl-heptano	219,423						-41,030
3-metil-2,2-dietil-pentano	222,248						-59,472
3,3-dietil-hexano	226,761						-55,616
2-metil-3,3-dietil-pentano	217,810						-63,909
3-metil-4,4-dimetil-heptane	230,545						-51,174
2,2,3-trietil-pentano	238,658						-64,985
4,4-dietil-heptano	243,547						-60,754
2,6-dimetil-4,4-dietil-heptano	271,018						-75,815
Valores médios dos grupos		48,466	61,713	43,190	21,924	0,000*	0,000*

* valor imposto pois valores negativos não têm significado físico.

ii. Alcano cíclico

Nas tabelas 5.4 e 5.5 são apresentados os volumes moleculares e áreas superficiais dos grupos cCH_n característicos em moléculas de alcanos cíclicos.

Tabela 5.4. Volumes moleculares dos grupos cCH_n .

GAMESS			
PCM solvente=ciclohexano	Volume (A^3)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas (A^3)	
Componente	RHF/6-31+G(D)	cCH ₂	cCH
Ciclopropano	78,994	26,331	
Ciclobutano	98,925	24,731	
Ciclopentano	119,056	23,811	
Ciclohexano	140,177	23,363	
Metil-ciclohexano	163,478	24,559	7,485
Biciclo-2,2,2-octano	171,834	24,428	
Valores médios dos grupos		24,559	7,485

Tabela 5.5. Áreas superficiais da água e dos grupos cCH_n .

GAMESS			
PCM solvente=ciclohexano	Área (A^2)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas (A^2)	
Componente	RHF/6-31+G(D)	cCH ₂	cCH
Ciclopropano	97,055	32,352	
Ciclobutano	116,227	29,057	
Ciclopentano	134,098	26,820	
Ciclohexano	148,145	24,691	
Metil-ciclohexano	166,811	28,230	1,752
Biciclo-2,2,2-octano	171,977	28,230	1,299
Valores médios dos grupos		28,230	1,299

iii. Alceno

Nas tabelas 5.6 e 5.7 são apresentados os volumes moleculares e áreas superfícies dos grupos $\text{CH}_2=$, $\text{CH}=$, $\text{C}=$. Na tabela 5.7 pode ser observado que as áreas superficiais dos grupos $\text{C}=$ foram caracterizadas por valores negativos. Da mesma forma como ocorreu em moléculas de alcanos; tais resultados significam que o grupo não possui área superficial de contato acessível ao ambiente externo e assim, será adotado nestes casos que, a área superficial dos grupos possuem valor nulo.

Tabela 5.6. Volumes moleculares dos grupos $=\text{CH}_n$.

GAMESS				
PCM solvente=ciclohexano	Volume ($\text{\AA}^3$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^3$)		
Componente	RHF/6-31+G(D)	$=\text{CH}_2$	$=\text{CH}$	$=\text{C}$
etileno	78,287	29,816		
propileno	102,119		19,404	
1-buteno	124,402		19,386	
1-penteno	146,333		20,138	
2-buteno	125,874		19,461	
2-penteno	148,130		19,479	
2-etil-1-buteno	163,184			9,044
isopreno	134,490			9,567
1,3-butadieno	116,282		19,791	
Valores médios dos grupos		29,816	19,610	9,567

Tabela 5.7. Áreas superficiais dos grupos $=\text{CH}_n$.

GAMESS				
PCM solvente=ciclohexano	Área ($\text{\AA}^2$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^2$)		
Componente	RHF/6-31+G(D)	$\text{CH}_2=$	$\text{CH}=$	$\text{C}=$
etileno	78,287	39,144		
propileno	102,119		19,786	
1-buteno	124,402		20,144	
1-penteno	146,333		20,152	
2-buteno	125,874		19,748	
2-penteno	148,130		19,913	
2-etil-1-buteno	163,184			-6,187
isopreno	134,490			-6,773
1,3-butadieno	116,282		18,997	
Valores médios dos grupos		39,144	19,790	0,000

iv. *Álcool*

Os volumes moleculares e áreas superficiais dos grupos CH_3OH , CH_2OH , CHOH e COH foram determinados após a análise de 18 moléculas de álcoois primários, secundários e terciários. Os resultados de tais análises são apresentados nas tabelas 5.8 e 5.9.

Tabela 5.8. Volumes moleculares dos grupos CH_nOH .

GAMESS					
PCM solvente=ciclohexano	Volume ($\text{\AA}^3$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^3$)			
Componente	RHF/6-31+G(D)	CH_3OH	CH_2OH	CHOH	COH
metanol	55,036	55,036			
etanol	78,297		45,100		
propanol	102,187		45,667		
butanol	125,939		46,096		
pentanol	149,991		46,825		
hexanol	173,713		47,224		
2-propanol	101,579			35,186	
2-butanol	124,411			34,695	
3-pentanol	147,780			34,741	
2-metil-1-propanol	124,592		45,565		
3-metil-1-butanol	147,747		45,398		
2-ethyl-1-hexanol	217,679		45,361		
isobutanol	124,621		45,594		
4-metil-2-pentanol	171,967			36,421	
2,4-dimetil-3-pentanol	192,858			34,805	
tert-butanol	126,027				26,436
tert-pentanol	147,647				24,734
3-metil-3-pentanol	170,178				23,942
Valores médios dos grupos		55,036	46,182	35,260	25,037

Tabela 5.9. Áreas superficiais dos grupos CH_nOH .

GAMESS					
PCM solvente=ciclohexano	Área (Å^2)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas (Å^2)			
Componente	RHF /6-31+G(D)	CH_3OH	CH_2OH	CHOH	COH
metanol	74,906	74,906			
etanol	97,936		54,746		
propanol	119,907		54,793		
butanol	141,870		54,833		
pentanol	163,804		54,843		
hexanol	185,624		54,739		
2-propanol	118,699			32,319	
2-butanol	136,212			27,909	
3-pentanol	155,903			25,676	
2-metil-1-propanol	135,333		48,954		
3-metil-1-butanol	156,689		48,386		
2-ethyl-1-hexanol	219,779		45,704		
isobutanol	135,264		48,884		
4-metil-2-pentanol	173,072			21,580	
2,4-dimetil-3-pentanol	186,478			13,720	
tert-butanol	136,045				6,476
tert-pentanol	153,060				1,568
3-metil-3-pentanol	169,231				-4,185
Valores médios dos grupos		74,906	54,791	26,871	1,286

v. Aromático

Nas tabelas 5.10 e 5.11 são apresentados os volumes moleculares e áreas superficiais dos grupos aCH_n e $aCOH$ presentes em moléculas de hidrocarbonetos aromáticos e fenóis, respectivamente.

Tabela 5.10. Volumes moleculares dos grupos aCH_n e $aCOH$.

GAMESS				
PCM solvente=ciclohexano	volume (A^3)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas (A^3)		
Componente	RHF/6-31+G(D)	aCH	aC	aCOH
benzeno	118,181	19,697		
tolueno	141,139		9,458	
1,3,5-trimetilbenzeno	187,149		9,489	
m-xileno	163,846		9,333	
p-xileno	164,307		9,563	
fenol	129,461			30,977
4-metil-fenol	152,700			31,256
Valores médios dos grupos		19,697	9,461	31,116

Tabela 5.11. Áreas superficiais dos grupos aCH_n e $aCOH$.

GAMESS				
PCM solvente=ciclohexano	Área (A^2)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas (A^2)		
Componente	RHF/6-31+G(D)	aCH	aC	aCOH
benzeno	129,811	21,635		
tolueno	151,760		0,395	
1,3,5-trimetilbenzeno	195,487		0,337	
m-xileno	173,448		0,264	
p-xileno	173,793		0,437	
fenol	140,650			32,474
4-metil-fenol	162,710			32,622
Valores médios dos grupos		21,635	0,358	32,548

vi. Ácidos carboxílicos

Nas tabelas 5.12 e 5.13 são apresentados os volumes moleculares e áreas superficiais dos grupos HCOOH e CH_nCOOH presentes em moléculas de ácidos carboxílicos.

Tabela 5.12. Volumes moleculares dos grupos HCOOH e CH_nCOOH .

GAMESS						
PCM solvente=ciclohexano	Volume ($\text{\AA}^3$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^3$)				
Componente	RHF/6-31+G(D)	HCOOH	CH_3COOH	CH_2COOH	CHCOOH	CCOOH
ácido fórmico	58,751	58,751				
ácido acético	81,199		81,199			
ácido propiônico	104,137			70,940		
ácido butírico	127,012			70,493		
ácido isobutírico	126,946				60,552	
ác. 2metil-butanoico	150,208				60,492	
ácido valérico	149,948			70,106		
ácido hexanoico	173,178			70,013		
ácido pivalico	150,277					50,687
ác. 2,2-dimetil-butanoico	173,045					50,131
Valores médios dos grupos		58,751	81,199	70,388	60,522	50,409

Tabela 5.13. Áreas superficiais dos grupos HCOOH e CH_nCOOH .

GAMESS						
PCM solvente=ciclohexano	Área ($\text{\AA}^2$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^2$)				
Componente	RHF/6-31+G(D)	HCOOH	CH_3COOH	CH_2COOH	CHCOOH	CCOOH
ácido fórmico	78,260	78,260				
ácido acético	101,582		101,582			
ácido propiônico	122,532			79,342		
ácido butírico	141,694			76,581		
ácido isobutírico	140,624				54,245	
ac. 2metil-butanoico	160,317				52,014	
ácido valérico	158,007			70,970		
ácido hexanoico	176,198			67,238		
ácido pivalico	156,470					26,901
ac. 2,2-dimetil-butanoico	171,891					20,399
Valores médios dos grupos		78,260	101,582	73,533	53,129	23,650

vii. Aminoácidos

Nas tabelas 5.14 e 5.15, são apresentados os volumes moleculares e áreas superficiais dos grupos $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ e $\text{CH}_n\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ presentes em moléculas de aminoácidos.

Tabela 5.14. Volumes moleculares dos grupos $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ e $\text{CH}_n\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

GAMESS					
PCM solvente=ciclohexano	Volume ($\text{\AA}^3$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^3$)			
Componente	RHF/6-31+G(D)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	$\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
glicina	97,300	97,300	121,123	110,725 111,667	97,365
dl-alanina	121,123				
l-valina	163,759				
l-leucina	189,751				
dl-norvalina	168,187				
Valores médios dos grupos		97,300	121,123	111,196	97,365

Tabela 5.15. Áreas superficiais dos grupos $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ e $\text{CH}_n\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

GAMESS					
PCM solvente=ciclohexano	Área ($\text{\AA}^2$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^2$)			
Componente	RHF /6-31+G(D)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	$\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
glicina	116,857	116,857	136,716	103,393 113,233	83,653
dl-alanina	136,716				
l-valina	170,032				
l-leucina	189,772				
dl-norvalina	178,346				
Valores médios dos grupos		116,857	136,716	108,313	83,653

viii. Éster

Nas tabelas 5.16 e 5.17 são apresentados os volumes moleculares e áreas superficiais dos grupos $\text{CH}_n\text{COOCH}_m$ e $\text{CH}_n\text{COOCH}_m=$ presentes em moléculas de ésteres.

Tabela 5.16. Volumes moleculares dos grupos $\text{CH}_n\text{COOCH}_m$ e $\text{CH}_n\text{COOCH}_m=$.

GAMESS					
PCM solvente=ciclohexano	Volume ($\text{\AA}^3$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^3$)			
Componente	RHF/6-31+G(D)	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2$	$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{}$	$\text{CH}_2\text{COOCH}_2$
acetato de metila	105,201	105,201			
acetato de propila	151,749		95,229		
acetato de butila	175,260		95,417		
acetato de pentila	200,441		97,276		
acetato de vinila	120,534			90,718	
butirato de etila	175,136				85,419
Butirato de propila	200,219				87,179
3metilbutirato de etila	199,237				87,015
Valores médios dos grupos		105,201	95,9740	90,718	86,538

Tabela 5.17. Áreas superficiais dos grupos $\text{CH}_n\text{COOCH}_m$ e $\text{CH}_n\text{COOCH}_m=$.

GAMESS					
PCM solvente=ciclohexano	Area ($\text{\AA}^2$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^2$)			
Componente	RHF /6-31+G(D)	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2$	$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{}$	$\text{CH}_2\text{COOCH}_2$
acetato de metila	122,4449	122,445			
acetato de propila	165,2269		100,114		
acetato de butila	187,1466		100,109		
acetato de pentila	208,4374		99,476		
acetato de vinila	138,6902			99,546	
butirato de etila	187,3010				78,998
butirato de propila	210,2887				80,062
3metilbutirato de etila	201,2358				71,667
Valores médios dos grupos		122,445	99,900	99,546	76,909

ix. Éter

Nas tabelas 5.18 e 5.19 são apresentados os volumes moleculares e áreas superficiais dos grupos CH_nOCH_m e cCH_nOCH_m presentes em moléculas de éteres.

Tabela 5.18. Volumes moleculares dos grupos CH_nOCH_m .

GAMESS						
PCM solvente=ciclohexano	Volume ($\text{\AA}^3$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^3$)				
Componente	RHF/6-31+G(D)	CH_3OCH_3	CH_3OCH_2	CH_3OCH	CH_3OC	CH_2OCH_2
dimetil éter	80,020	80,020				
metil etil éter	102,628		69,431			
metil propil éter	126,616		70,097			
metil butil éter	150,319		70,476			
metil isopropil éter	124,952			58,558		
metil sec-butil éter	148,255			58,538		
Metil 2-pentil éter	171,892			58,852		
metil tert-butil éter	148,592				49,001	
metil tert-pentil éter	170,191				47,277	
2-metoxi-2-metil-pentano	194,316				48,080	
diisobutil éter	224,760					66,708
dipropil éter	173,025					59,986
etil propil éter	149,063					59,347
Valores médios dos grupos		80,020	70,002	58,650	48,119	62,013

Tabela 5.18 (Continuação). Volumes moleculares dos grupos CH_nOCH_m e cCH_nOCH_m .

GAMESS						
PCM solvente=ciclohexano	Volume ($\text{\AA}^3$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^3$)				
Componente	RHF/6-31+G(D)	CH_2OCH	CH_2OC	CHOCH	COC	cCH_2OCH_2
etilsecbutil éter	173,690	50,777				
etil-tert-butil éter	175,860		43,073			
diisopropil éter	177,068			44,280		
diterbutil éter	222,570				23,389	
1,4-dioxano	120,336					60,168
oxano	111,094					61,976
Valores médios dos grupos		50,777	43,073	44,280	23,389	61,072

Tabela 5.19. Áreas superficiais dos grupos CH_nOCH_m .

GAMESS						
PCM solvente=ciclohexano	AREA (Å^2)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas (Å^2)				
Componente	RHF/6-31+G(D)	CH_3OCH_3	CH_3OCH_2	CH_3OCH	CH_3OC	CH_2OCH_2
dimetil éter	98,232	98,232				
metil etil éter	121,732		78,5428			
metil propil éter	143,772		78,6581			
metil butil éter	165,802		78,7644			
metil isopropil éter	138,451			52,071		
metil sec-butil éter	159,671			51,368		
Metil 2-pentil éter	178,080			47,853		
metil tert-butil éter	154,825				25,2557	
metil tert-pentil éter	172,063				20,5701	
2-metoxi-2-metil-pentano	193,692				20,2759	
diisobutil éter	222,577					49,8187
dipropil éter	179,292					49,0649
etil propil éter	167,298					48,9954
Valores médios dos grupos		98,2321	78,6551	50,4307	22,0339	49,2930

Tabela 5.19 (Continuação). Áreas superficiais dos grupos CH_nOCH_m e cCH_nOCH_m .

GAMESS						
PCM solvente=ciclohexano	AREA (Å^2)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas (Å^2)				
Componente	RHF/6-31+G(D)	CH_2OCH	CH_2OC	CHOCH	COC	$\text{cCH}_2\text{OcCH}_2$
etilsecbutil éter	182,988	31,495				
etil-tert-butil éter	176,671		3,912			
diisopropil éter	180,442			7,683		
ditertpentil éter	0,000					
ditertbutil éter	202,440				-56,697	
1,4-dioxano	131,653					65,826
oxano	121,040					64,580
Valores médios dos grupos		31,495	3,912	7,683	0,0000	65,203

x. Cetona

Nas tabelas 5.20 e 5.21, são apresentados os volumes moleculares e áreas superficiais dos grupos CH_nCOCH_m presentes em moléculas de cetonas.

Tabela 5.20. Volumes moleculares dos grupos

GAMESS		
PCM solvente=ciclohexano	volume ($\text{\AA}^3$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^3$)
Componente	RHF/6-31+G(D)	C=O
dimetil cetona	94,237	27,843
metil etil cetona	117,563	27,846
metil propil cetona	141,212	28,172
metil isopropil cetona	139,705	27,482
metil sec-butil cetona	163,282	27,736
dietil cetona	140,814	27,774
etil propil cetona	164,478	28,116
etil isopropil cetona	164,763	29,218
etil sec-butil cetona	188,498	29,629
di isopropil cetona	187,852	29,800
Valores médios dos grupos		28,362

Tabela 5.21. Áreas superficiais dos grupos CH_nCOCH_m .

GAMESS		
PCM solvente=ciclohexano	Área ($\text{\AA}^2$)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas ($\text{\AA}^2$)
Componente	RHF/6-31+G(D)	C=O
dimetil cetona	111,931	25,551
metil etil cetona	132,607	24,304
metil propil cetona	154,495	24,269
metil isopropil cetona	150,868	21,299
metil sec-butil cetona	167,319	15,827
dietil cetona	154,160	23,934
etil propil cetona	172,222	20,072
etil isopropil cetona	171,618	20,126
etil sec-butil cetona	187,103	13,687
di isopropil cetona	184,795	12,036
Valores médios dos grupos		20,110

xi. Aldeído

Nas tabelas 5.22 e 5.23, são apresentados os volumes moleculares e áreas superficiais dos grupos HCOH e COH presentes em moléculas de aldeídos.

Tabela 5.22. Volumes moleculares dos grupos HCOH e COH.

GAMESS			
PCM solvente=ciclohexano	Volume (A ³)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas (A ³)	
Componente	RHF/6-31+G(D)	HCOH	COH
formaldeído	47,949	47,949	
acetaldeído	70,664		37,467
propanaldeído	93,797		37,278
butiraldeído	117,526		37,683
pentanaldeído	141,645		38,479
Valores médios dos grupos		47,949	37,727

Tabela 5.23. Áreas superficiais dos grupos HCOH e COH.

GAMESS			
PCM solvente=ciclohexano	Area (A ²)	Particionamento em grupos e diferença entre moléculas (A ²)	
Componente	RHF/6-31+G(D)	HCOH	COH
formaldeído	66,355	66,355	
acetaldeído	90,329		47,139
propanaldeído	112,854		47,740
butiraldeído	134,728		47,691
pentanaldeído	156,711		47,750
Valores médios dos grupos		66,355	47,580

Na tabela 5.24, são apresentados os valores dos volumes moleculares e áreas superficiais de todos os grupos *ab initio* propostos e os parâmetros de volume e área de grupos calculados de acordo com as equações 5.14 e 5.15 utilizando o volume molecular e a áreas superficial do metileno como segmento padrão.

Tabela 5.24. Parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k) superficial.

Grupo	V_{wi} (Å ³)	R_k	A_{wi} (Å ²)	Q_k
H ₂ O	30,4070	0,7710	48,4660	0,8495
<i>alcano</i>				
CH ₄	43,2530	1,0967	61,7130	1,0817
CH ₃	33,1970	0,8418	43,1900	0,7570
CH ₂	23,3230	0,5914	21,9240	0,3843
CH	12,6320	0,3203	0,0000	0,0000
C	0,6630	0,0168	0,0000	0,0000
cCH ₂	24,5590	0,6227	28,2300	0,4948
cCH	7,4850	0,1898	1,2990	0,0228
<i>álcool</i>				
CH ₃ OH	55,3600	1,4037	74,9060	1,3129
CH ₂ OH	46,1820	1,1710	54,7910	0,9603
CHOH	35,2600	0,8941	26,8710	0,4710
COH	25,0370	0,6348	1,2860	0,0225
<i>alceno</i>				0,0000
=CH ₂	29,8160	0,7560	39,1440	0,6861
=CH	19,610	0,4972	19,790	0,3469
=C	9,5670	0,2426	0,0000	0,0000
<i>aromático</i>				
aCH	19,6970	0,4994	21,6350	0,3792
aC	9,4610	0,2399	0,3580	0,0063
aCOH	31,1160	0,7890	32,5480	0,5705
<i>ácido</i>				
HCOOH	58,7510	1,4897	78,2600	1,3717
CH ₃ COOH	81,1990	2,0589	101,5820	1,7805
CH ₂ COOH	70,3990	1,7851	73,5330	1,2888
CHCOOH	60,5220	1,5346	53,1290	0,9312
CCOOH	50,4090	1,2782	23,6500	0,4145
<i>aminoácido</i>				
NH ₂ CH ₂ COOH	97,3000	2,4672	116,8570	2,0482
CH ₃ CH(NH ₂)COOH	121,1230	3,0712	136,7160	2,3963
CH ₂ CH(NH ₂)COOH	111,1960	2,8195	108,3130	1,8985
CHCH(NH ₂)COOH	97,3650	2,4688	83,6530	1,4662

Tabela 5.24. (Continuação), Parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k) superficial.

Grupo	V_{wi}	R_k	A_{wi}	Q_k
<i>Éster</i>				
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	105,21	2,6677	122,445	2,1462
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2$	95,974	2,4335	99,9	1,7510
$\text{CH}_3\text{COOCH=}$	90,718	2,3003	99,546	1,7448
$\text{CH}_2\text{COOCH}_2$	86,538	2,1943	76,909	1,3480
<i>Éter</i>				
CH_3OCH_3	80,02	2,0290	98,232	1,7218
CH_3OCH_2	70,002	1,7750	78,655	1,3786
CH_3OCH	58,65	1,4871	50,431	0,8839
CH_3OC	48,119	1,2201	22,034	0,3862
CH_2OCH_2	62,013	1,5724	49,293	0,8640
CH_2OCH	50,777	1,2875	31,495	0,5520
CH_2OC	43,073	1,0922	3,912	0,0686
CHOCH	44,28	1,1228	7,683	0,1347
COC	23,389	0,5931	0	0,0000
$\text{cCH}_2\text{OcCH}_2$	61,072	1,5486	65,203	1,1428
<i>Cetona</i>				
C=O	28,362	0,7192	20,11	0,3525
<i>Aldeído</i>				
HCOH	47,949	1,2158	66,355	1,1630
COH	37,727	0,9566	47,58	0,8340

CAPÍTULO 6

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE EQUILÍBRIO

Para avaliar a capacidade de um modelo termodinâmico em descrever o comportamento de sistemas, é fundamental o conhecimento de dados experimentais do equilíbrio de fases de elevada precisão e qualidade, como solubilidades em solventes puros e mistos e também coeficientes de partição. Recentemente, vários grupos de pesquisa (CARTA e TOLA, 1996; KHOSHKBARCHI e VERA, 1996; GROßMANN *et al.*, 1997; KURAMOCHI *et al.*, 1998; GAO e VERA, 2001) investigaram o comportamento do equilíbrio de fases de sistemas contendo aminoácidos e proteínas. Os aminoácidos têm sido particularmente investigados, porque a influência da crescente complexidade das biomoléculas é mais facilmente investigada pela variação das cadeias laterais funcionais dos aminoácidos (RUDOLPH *et al.* 2001). No entanto, os dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas contendo aminoácidos, publicados na literatura (GUDE *et al.*, 1996 e VAN BERLO *et al.*, 1997), são relativamente escassos.

Este capítulo tem por objetivo obter novos dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo aminoácidos e desta forma contribuir para formação de um banco de dados a ser utilizado em correlações para a estimativa de parâmetros de interação energética entre novos grupos de modelos termodinâmicos.

A coleta dos dados experimentais deste trabalho foi realizada na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - FEUP/Portugal no LSRE (Laboratory of Separation and Reaction Engineering) sob a supervisão da Prof^a Dr^a Maria Eugénia Macedo, no período de novembro/2003 a dezembro/2004 com o apoio financeiro do Programa Alþan – Programa de Bolsas de Alto Nível da União Europeia para a América Latina, número de identificação E03D09468BR.

6.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO ENVOLVENDO AMINOÁCIDOS

Os aminoácidos cumprem funções metabólicas múltiplas no corpo humano. Se por um lado agem como blocos construtores de proteínas e como precursores de hormônios, neurotransmissores, antioxidantes, ácidos nucleicos e outros componentes de formas complexas, são também usados como fonte de energia assim que o corpo tenha metabolizado todas as fontes de hidratos de carbono (glicogênio).

Os seres humanos e a maioria dos animais não podem sintetizar vários aminoácidos e, desta forma, devem ingeri-los para manter a saúde e o bom funcionamento do corpo. Os aminoácidos são ingeridos tipicamente pelo consumo de proteínas da carne, frutos do mar, legumes, etc., ou individualmente através de suplementos, de forma análoga ao caso das vitaminas.

Considerando que raramente os aminoácidos são encontrados na natureza numa forma livre, podem ser quimicamente obtidos por hidrólise de materiais que contenham proteínas ou por fermentação. Estes métodos de produção resultam freqüentemente em misturas aquosas que contêm vários solutos que incluem vários tipos de aminoácidos (CARTA, 1998). Geralmente, na escala industrial, o custo do processo de separação e concentração de biomoléculas pode atingir 90 por cento do custo total de manufatura (EYAL e BRESSLER, 1993). Assim, para projetar tais processos, é necessário conhecer convenientemente a partição dos aminoácidos em sistemas de solventes, e é de grande valia identificar modelos termodinâmicos capazes de descrever o comportamento desses sistemas. Porém, os modelos termodinâmicos convencionais atualmente disponíveis não demonstram uma boa aptidão na descrição do comportamento de tais sistemas, tanto pela complexidade das biomoléculas, devido aos seus múltiplos grupos funcionais, como também devido ao papel crucial exercido pela água (RUDOLPH *et al.* 2001). Portanto, são necessários novos modelos termodinâmicos para a descrição do equilíbrio de fases de sistemas que contêm biomoléculas.

6.1.1. AMINOÁCIDOS E SUA IMPORTÂNCIA NA NUTRIÇÃO

Os aminoácidos que não podem ser sintetizados pelos seres humanos e pela maioria dos animais, por este motivo são conhecidos como essenciais. Além disso, sob certas circunstâncias como o exercício físico ou doença, outros aminoácidos podem tornar-se semi-essenciais.

Na dieta humana, um adulto comum deveria consumir 0,8 gramas de proteína por quilograma de peso de corpo, de modo a manter uma provisão adequada de aminoácidos essenciais. A dieta típica de hoje inclui 1,2 gramas de proteína por quilograma de peso de corpo. Os fisiculturistas, halterofilistas e outros atletas de força, porém, têm uma exigência muito maior de aminoácidos essenciais do que um indivíduo comum, e têm que consumir até 2,2 gramas de proteína por quilograma de peso de corpo. A ingestão elevada de aminoácido também é recomendada para atletas de resistência (maratonistas, nadadores de longas distâncias, etc.).

Os aminoácidos são as unidades estruturais básicas das proteínas. Existem quase 300 aminoácidos na natureza, porém, somente 20 fazem parte das proteínas. Esses aminoácidos estão apresentados na Tabela 6.1, e podem ser obtidos por hidrólise completa das proteínas.

Tabela 6.1. Nomenclatura dos aminoácidos.

Nome	Símbolo (3 letras)	Símbolo (1 letra)	Nome	Símbolo (3 letras)	Símbolo (1 letra)
Alanina	Ala	A	Isoleucina	Ile	I
Arginina	Arg	R	Leucina	Leu	L
Asparagina	Asn	N	Lisina	Lys	K
Ácido aspártico	Asp	D	Metionina	Met	M
Ácido glutâmico	Glu	E	Prolina	Pro	P
Cisteína	Cys	C	Serina	Ser	S
Fenilalanina	Phe	F	Tirosina	Tyr	Y
Glicina	Gli	G	Treonina	Thr	T
Glutamina	Gln	Q	Triptofano	Trp	W
Histidina	His	H	Valina	Val	V

A estrutura tridimensional, e também as propriedades biológicas das proteínas são determinadas pela espécie de aminoácidos ou a ordem na qual estão dispostos. Além dos 20 aminoácidos existentes nas proteínas, muitos aminoácidos adicionais podem ocorrer biologicamente e desempenhar funções relevantes nos organismos vivos.

O aminoácido é composto por um carbono ao qual estão ligados um grupo amina (NH_2), um grupo carboxílico (COOH), um átomo de hidrogênio e um grupo R. Em (poli) peptídeos, os grupos R dos aminoácidos são muitas vezes designados de cadeia lateral. Quando os grupos amina e carboxílico estão ligados ao carbono alfa (α) os aminoácidos são chamados de α -aminoácidos. O caráter único de cada α -aminoácido é conferido pela estrutura do grupo R que o compõe. O grupo R pode variar de um simples átomo de hidrogênio na glicina (o aminoácido mais simples) até uma estrutura mais complexa tal como o grupo guanidina na arginina.

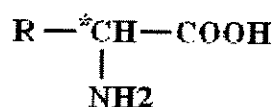


Figura 6.1. Estrutura comum dos aminoácidos (asterisco significa um carbono assimétrico).

6.1.2. ESTEREOISOMERISMO DE AMINOÁCIDOS

À exceção da glicina, o carbono α em aminoácidos é tetraédrico ligado a quatro átomos ou grupos de átomos diferentes. Tal carbono é chamado quiral (do grego *cheiros*, significando “mão”) ou assimétrico. Devido a essa estrutura, os aminoácidos podem existir em diferentes configurações estereoisoméricas, distintas uma das outras pela orientação espacial dos grupos ligados ao carbono- α . Para cada carbono assimétrico existem duas configurações diferentes. Os dois estereoisômeros são chamados de configurações D e L, representando duas estruturas com imagens espectrais não sobreponíveis uma na outra, chamadas de enantiômeros (BOHINSKI, 1987).

A designação L e D dos aminoácidos é baseada na relação da configuração do carbono- α com a configuração conhecida dos dois enantiômeros do gliceraldeído. Com o grupo $-\text{CHO}$ orientado para cima e para trás e o grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ orientado para baixo e para trás, o prefixo L do gliceraldeído designa a estrutura onde o grupo $-\text{OH}$ é espacialmente orientado para a esquerda. A forma D do gliceraldeído corresponde ao isômero em que o grupo $-\text{OH}$ é orientado para a direita. Por comparação, com o grupo $-\text{COOH}$ orientado para cima e para trás e o grupo R orientado para baixo e para trás, as orientações para a direita e esquerda do grupo $-\text{NH}_2$ são usadas respectivamente para designar, respectivamente, as formas L e D dos aminoácidos. Os aminoácidos constituintes das proteínas são todos da série L.

Uma mistura de quantidades equimolares de componentes D e L é chamada de mistura racêmica, sendo designada pelo prefixo DL, por exemplo, DL-leucina. Pode ser designado, alternativamente, pelo prefixo rac- (rac-leucina). O prefixo ξ (grego xi) é utilizado para indicar uma configuração desconhecida.

Deve notar-se que o fato de pertencer à série D ou L nada tem a ver com o sentido no qual o aminoácido desvia o plano da luz polarizada. Este sentido pode ser especificado por um sinal (+) ou (-) colocado junto ao nome do aminoácido (exemplo: L(-) leucina), mas deve ter-se em conta que o poder rotatório muda de sentido conforme as condições do meio e, nomeadamente, conforme o pH (WEIL, 2000). Os aminoácidos são capazes de desviar a luz polarizada para a direita ou para a esquerda, sendo denominados dextro (+) ou levorotatórios (-).

6.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

6.2.1. ORIGEM E PUREZA DAS SUBSTÂNCIAS ESTUDADAS

Os aminoácidos e álcoois, de mais alta pureza disponível comercialmente, foram usados da forma como foram recebidos. A pureza dos solventes utilizados foi averiguada através de cromatografia gasosa. Todos os cromatogramas demonstraram ausência de picos

adicionais, comprovando assim a boa qualidade dos reagentes utilizados nos ensaios. A origem e pureza das substâncias estudadas estão apresentadas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Origem e pureza das substâncias.

Substância	Fabricante	Pureza
Glicina	Merck	$\geq 99,7\%$
DL-alanina	Fluka	$\geq 99\%$
L-leucina	Fluka	$\geq 99\%$
DL-norvalina	Sigma	$\geq 99\%$
1-butanol	Merck	$\geq 99,5\%$
2-butanol	Merck	$\geq 99,0\%$
Isobutanol	Merck	$\geq 99,0\%$
Tert-butanol	Merck	$\geq 99,0\%$
Metanol	Merck	$\geq 99,9\%$
Etanol	Merck	$\geq 99,7\%$
1-propanol	Merck	$\geq 99,8\%$
Ácido acético	Merck	$\geq 99,8\%$
Acetona	Merck	$\geq 99,8\%$
Água	Labesfal	estéril

6.2.2. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

Os materiais e equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Balança analítica (Adam equipment, AAA 250) com precisão de 0,1mg.
- Centrifuga (Mini Spin – Eppendorf)
- Termômetro de mercúrio (Amarell Precision) com resolução 0,1 °C
- Estufa de secagem e esterilização (Scientific, série 9000).

- Banhos termostáticos (Tempunit® TU-16D e TE-8D, Techne)
- Células de equilíbrio

O esquema da célula de equilíbrio utilizada para realizar a coleta de dados de equilíbrio líquido-líquido é apresentado na Figura 6.2. Nos ensaios, foram utilizadas 4 células de equilíbrio. Estas células foram confeccionadas em vidro Pyrex com camisa de aquecimento e possuíam volume interno de aproximadamente 100ml. Nestas células, os pontos de amostragem se localizavam na parte superior da vidraria.

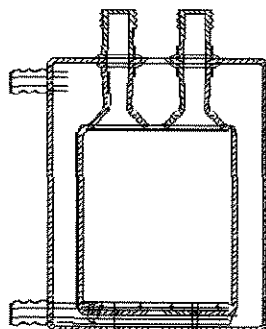


Figura 6.2. Célula de equilíbrio.

- Agitadores magnéticos (Agimatic-N, Selecta) e barras magnéticas revestidas de Teflon.
- Controle de temperatura

A temperatura dos ensaios experimentais era obtida fazendo circular água pelo encamisamento das células de equilíbrio. As células eram conectadas em série umas às outras com o auxílio de mangueiras de silicone e aos banhos termostáticos, com temperatura pré-estabelecida, de tal modo que a vazão de água pelas células fosse constante.

Para minimizar possíveis perdas de calor das células de equilíbrio e das mangueiras de conexão para o meio ambiente, as células de equilíbrio eram montadas dentro câmaras com temperatura controlada conforme pode ser observado na Figura 6.3.

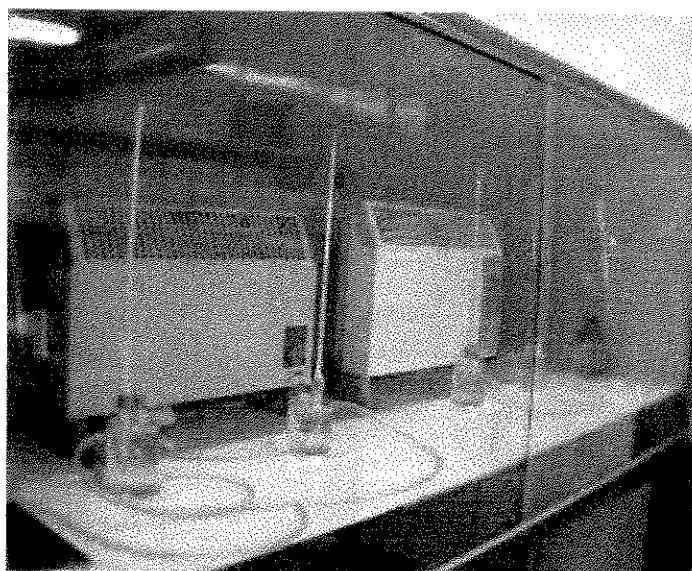


Figura 6.3. Câmara com controle de temperatura.

- Cromatógrafo

As análises das amostras foram efetuadas num cromatógrafo gasoso Varian CP-3380GC-1041. Foi usado o detector de condutividade térmica, e hélio ultrapuro como gás de arraste a vazão de 30ml/min. A separação dos componentes foi feita utilizando coluna capilar WCOT sílica fundida 25m x 0,53mm.

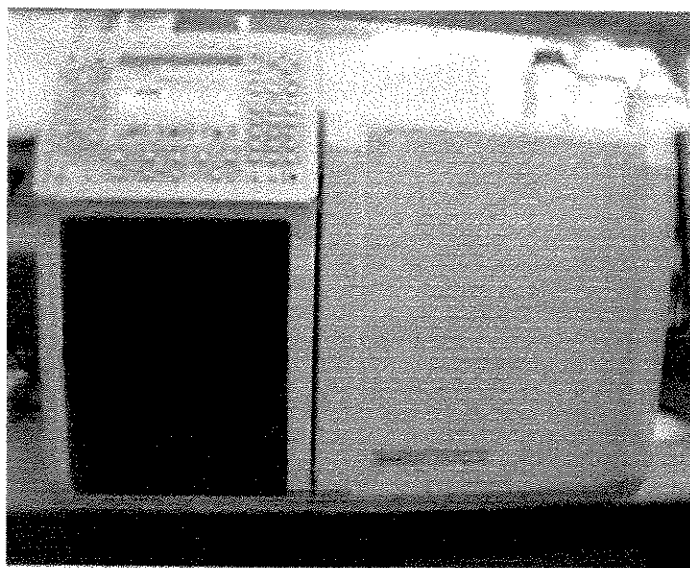


Figura 6.4. Cromatógrafo Varian.

O cromatógrafo era interligado a um microcomputador *DELL*, com processador Pentium IV e 512 MB de memória RAM, contendo o software *Star* versão 6.30 para controle e aquisição dos dados do cromatógrafo, como pode ser visto na figura 6.5. A análise quantitativa dos dados foi realizada utilizando curvas de calibração externas. Este método compara a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas desta mesma substância em soluções padrões de concentrações conhecidas.

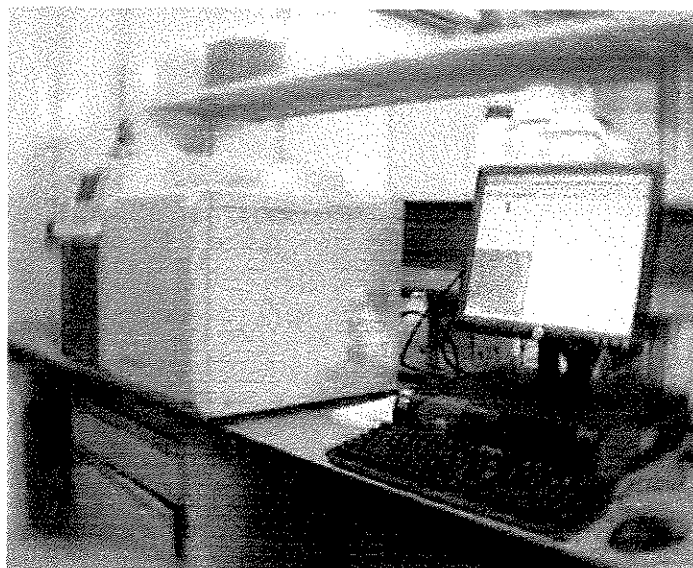


Figura 6.5. Cromatógrafo Varian e computador interligados.

6.2.3. MÉTODO DE ANÁLISE DOS DADOS DE ELL

Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram coletados em células de vidro. Soluções com concentrações fixas de solventes foram preparadas em balões volumétricos, em quantidade suficiente para que, ao preencher as células de equilíbrio, sempre houvesse quantidade suficiente de ambas as fases para realizar as análises. Em cada célula de equilíbrio eram adicionadas quantidades crescentes de aminoácido de modo a obter várias linhas de amarração para cada sistema. Após o enchimento das células, essas eram imediatamente vedadas e ligadas aos banhos termostáticos e, em seguida, estabelecida a circulação de água através da camisa de aquecimento. Para promover o contacto entre as fases, nas células de equilíbrio, foram empregados agitadores magnéticos e barras magnéticas revestidas de Teflon.

Várias análises-testes de amostras de concentrações conhecidas, sob várias combinações de tempos de repouso e equilíbrio foram realizadas e observou-se que as concentrações das amostras eram praticamente constantes após os tempos de agitação e repouso de 3 e 16 horas, respectivamente. Assim, após a temperatura ter sido estabilizada, a agitação foi estabelecida por um período mínimo de 3h. As medições de temperatura foram efetuadas utilizando um termômetro de mercúrio. Após a agitação do sistema, iniciava-se o período de repouso com duração média de 16h. Decorrido o tempo de repouso, recolhiam-se amostras de ambas as fases em equilíbrio; uma amostra de aproximadamente 1 ml de cada fase era coletada em pequenos frascos e vedados para em seqüência ser analisada por cromatografia gasosa, e outras três amostras de cada uma das fases, de aproximadamente 3 ml, para realizar as análises gravimétricas.

• Análises Cromatográficas

Cada uma das amostras foi analisada em triplicata por cromatografia gasosa, tendo como resultado final a média entre esses três valores. As condições de operação do cromatógrafo foram:

Temperatura do injetor = 180°C

Temperatura do detector = 200°C

Temperatura do filamento = 250°C

Volume de amostra injetada = 0,2µl

Preparação das amostras: as amostras de cada fase eram diluídas com acetona na proporção 1:2 (acetona/amostra). A acetona atuava com um agente precipitante do aminoácido. Estas amostras eram então submetidas à centrifugação a uma velocidade de 10.000 rpm por 30 segundos. A seguir a solução sobrenadante era analisada por cromatografia gasosa e o aminoácido precipitado era rejeitado.

• *Análises gravimétricas*

As análises gravimétricas realizadas para a determinação dos aminoácidos nas amostras envolvem duas etapas; secagem prévia numa estufa de secagem e esterilização à temperatura de 70°C, sendo as amostras depois pesadas em balança analítica.

Verificação da metodologia experimental

Para se avaliar a qualidade dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido não existe um teste de consistência termodinâmica, ao contrário do que ocorre no equilíbrio líquido-vapor em misturas binárias. Desta forma, adota-se a prática comum, de comparar os dados experimentais obtidos neste trabalho com os dados já publicados por outros autores. Para tal, sistemas teste foram selecionados na literatura e medidos experimentalmente. Neste trabalho, foram realizados dois testes para verificar a metodologia experimental.

i. *Sistema sem aminoácido*

Neste aspecto analisaram-se vários pontos de equilíbrio do sistema ternário 1-butanol/etanol/água à 25 °C, que foram comparados com os resultados publicados na

literatura (VAN BERLO *et al.*, 1997;; RUIZ *et al.*, 1986). Na tabela 6.4, são apresentadas as composições de equilíbrio, em ambas as fases, para o sistema estudado. Nesta tabela, x_1 , x_2 e x_3 são as frações molares de 1-butanol, etanol e água, respectivamente.

Tabela 6.4. Composição das fases coexistentes do sistema 1-butanol (1) / etanol (2) / água (3) a 25°C.

Fase aquosa			Fase orgânica		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
0,0212	0,0099	0,9689	0,4256	0,0288	0,5456
0,0212	0,0154	0,9634	0,4017	0,0436	0,5547
0,0266	0,0420	0,9314	0,2910	0,0830	0,6260
0,0310	0,0475	0,9215	0,2483	0,0914	0,6603

Na Figura 6.6 pode ser observado o diagrama de fases do sistema ternário 1-butanol/etanol/água, onde se representam dos dados experimentais apresentados na Tabela 6.5, assim como, os dados publicados na literatura. Facilmente, se constata uma elevada concordância dos resultados experimentais medidos neste trabalho com os já publicados.

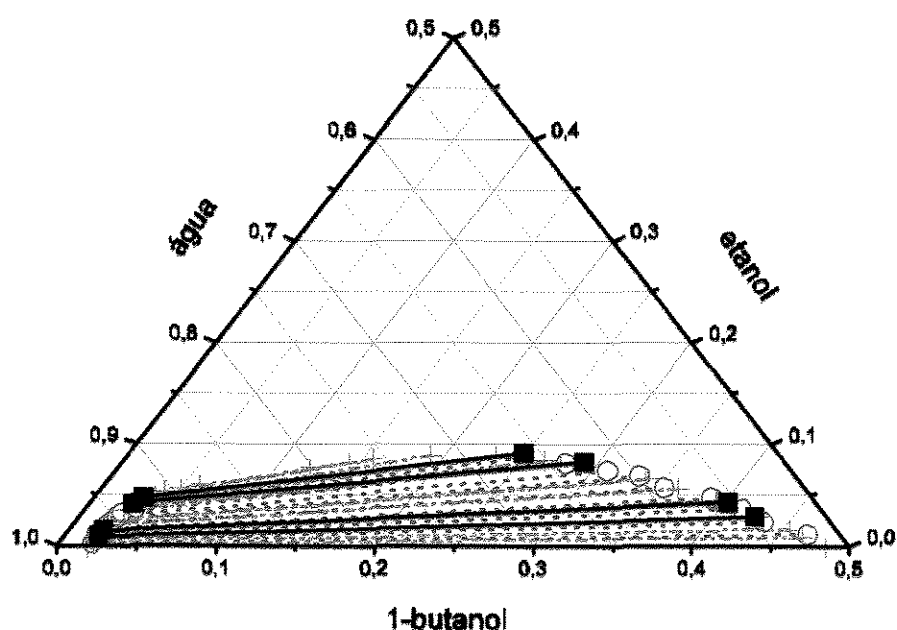


Figura 6.6. Diagrama de fases do sistema 1-butanol/etanol/água com dados deste trabalho e da literatura (○ RUIZ *et al.*, 1986; + VAN BERLO *et al.*, 1997; ■ este trabalho)

ii. Sistema com aminoácido

Da mesma forma, para verificar se a metodologia experimental adotada neste trabalho era adequada foram analisados 4 pontos de equilíbrio do sistema ternário 1-butanol/água/glicina a 25 °C, e comparados com os resultados publicados na literatura (GUDE *et al.*, 1996). Na Tabela 6.5 são apresentadas essas composições de equilíbrio sendo, x_1 , x_2 e x_3 as frações molares de 1-butanol, água e glicina, respectivamente.

Tabela 6.5. Composição das fases coexistentes do sistema água (1)/ 1-butanol (2)/ glicina (3) a 25 °C.

Fase aquosa			Fase orgânica		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
0,9807	0,0193	0,0000	0,5047	0,4953	0,0000
0,9751	0,0159	0,0089	0,5265	0,4732	0,0003
0,9691	0,0131	0,0179	0,4553	0,5442	0,0006
0,9591	0,0090	0,0319	0,4802	0,5191	0,0007

Um parâmetro importante para avaliar e projetar sistemas de extração de solventes é o coeficiente de partição que, tal como o nome indica, descreve a partição de um soluto entre duas fases, e mede a eficiência de separação do soluto no sistema em estudo. Em geral, o coeficiente de partição é definido como:

$$K_i = x_i(\text{fase orgânica})/x_i(\text{fase aquosa}) \quad (6.1)$$

em que, x_i é a fração molar do soluto.

Na Figura 6.7, pode ser observado o coeficiente de distribuição da glicina no sistema 1-butanol/água a 25 °C, conforme os dados apresentados na Tabela 6.5 e os obtidos na literatura para mesmo sistema (GUDE *et al.*, 1996). Os valores experimentais medidos neste trabalho estão em boa concordância com os dados da literatura.

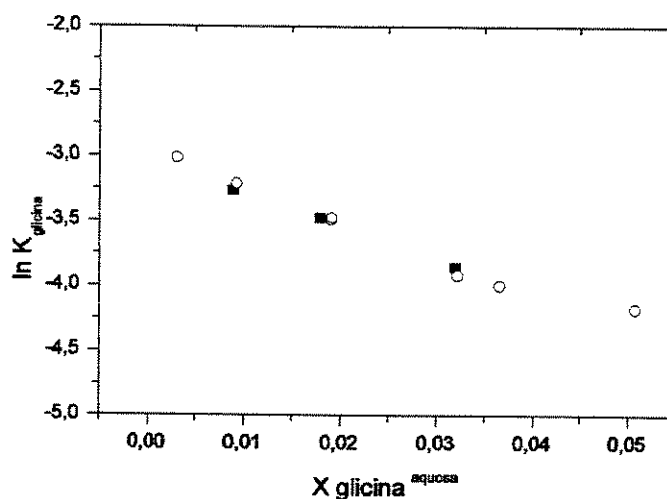


Figura 6.7. Coeficiente de partição da glicina à 25°C no sistema 1-butanol/água (■ este trabalho, ○ Gude et al. 1996)

6.3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste trabalho, foi realizada a determinação experimental dos dados de líquido-líquido dos sistemas: 1-butanol/água/aminoácido (glicina, DL-alanina ou L-leucina), sec-butanol/água/aminoácido (glicina, DL-alanina, L-leucina ou DL-norvalina), tert-butanol/água/aminoácido (glicina, DL-alanina, L-leucina ou DL-norvalina) e 1-propanol/água/glicina. Nas Tabelas 6.6-6.9, são apresentadas as composições experimentais determinadas, das fases orgânica e aquosa, coexistentes no estado de equilíbrio de cada um destes sistemas.

Tabela 6.6. Dados de partição do aminoácido (i) em água (1)/ 1-butanol (2) a 40 °C.

Fase orgânica			Fase aquosa		
X_1	X_2	X_i	X_1	X_2	X_i
glicina					
0,4917	0,5083	0,0000	0,9778	0,0222	0,0000
0,4771	0,5225	0,0004	0,9727	0,0130	0,0143
0,4618	0,5375	0,0007	0,9598	0,0112	0,0290
0,4409	0,5584	0,0007	0,9567	0,0110	0,0323
0,3905	0,6085	0,0010	0,9373	0,0100	0,0527
DL-alanina					
0,4917	0,5083	0,0000	0,9778	0,0222	0,0000
0,4736	0,5261	0,0003	0,9762	0,0178	0,0060
0,4439	0,5555	0,0006	0,9716	0,0170	0,0114
0,4485	0,5507	0,0008	0,9668	0,0165	0,0167
0,4463	0,5524	0,0013	0,9607	0,0133	0,0260
0,4339	0,5646	0,0015	0,9565	0,0127	0,0308
0,4315	0,5668	0,0017	0,9545	0,0128	0,0327
L-leucina					
0,4917	0,5083	0,0000	0,9778	0,0222	0,0000
0,4999	0,4998	0,0003	0,9769	0,0225	0,0006
0,5086	0,4906	0,0008	0,9758	0,0230	0,0012
0,5134	0,4855	0,0011	0,9749	0,0233	0,0018
0,5148	0,4835	0,0017	0,9730	0,0245	0,0025
0,5163	0,4815	0,0022	0,9727	0,0241	0,0032
0,5180	0,4799	0,0021	0,9696	0,0272	0,0032
0,5195	0,4783	0,0022	0,9657	0,0311	0,0032

Tabela 6.7. Dados de partição do aminoácido (i) em água (1)/ sec-butanol (2) a 40 °C.

Fase orgânica			Fase aquosa		
X_1	X_2	X_i	X_1	X_2	X_i
glicina					
0,6639	0,3361	0,0000	0,9544	0,0456	0,0000
0,5000	0,4995	0,0005	0,9558	0,0143	0,0299
0,4887	0,5105	0,0008	0,9505	0,0107	0,0388
0,4477	0,5514	0,0009	0,9505	0,0065	0,0430
0,4062	0,5928	0,0010	0,9519	0,0027	0,0454
DL-alanina					
0,6639	0,3361	0,0000	0,9544	0,0456	0,0000
0,6489	0,3503	0,0008	0,9635	0,0309	0,0056
0,6263	0,3726	0,0011	0,9604	0,0288	0,0108
0,6160	0,3827	0,0013	0,9572	0,0270	0,0158
0,5881	0,4103	0,0016	0,9579	0,0220	0,0201
0,5314	0,4665	0,0021	0,9548	0,0182	0,0270
L-leucina					
0,6639	0,3361	0,0000	0,9544	0,0456	0,0000
0,6637	0,336	0,0003	0,9534	0,0461	0,0005
0,6762	0,323	0,0008	0,9508	0,0479	0,0013
0,6812	0,3169	0,0019	0,9484	0,0488	0,0028
0,7123	0,2855	0,0022	0,9383	0,0587	0,0030
0,7190	0,2788	0,0022	0,9333	0,0635	0,0032
DL -norvalina					
0,6639	0,3361	0,0000	0,9544	0,0456	0,0000
0,3281	0,6711	0,0008	0,9534	0,0455	0,0011
0,3356	0,6619	0,0025	0,9511	0,0452	0,0037
0,3413	0,655	0,0037	0,9496	0,0450	0,0054
0,3461	0,6481	0,0058	0,9479	0,0439	0,0082
0,3472	0,6443	0,0085	0,9451	0,0440	0,0109

Tabela 6.8. Dados de partição do aminoácido (i) em água (1)/ isobutanol (2) a 40 °C.

Fase orgânica			Fase aquosa		
X ₁	X ₂	X _i	X ₁	X ₂	X _i
glicina					
0,4269	0,5731	0,0000	0,9739	0,0261	0,0000
0,4128	0,5871	0,0001	0,9665	0,0258	0,0077
0,3981	0,6017	0,0002	0,9643	0,0206	0,0151
0,3663	0,6334	0,0003	0,9571	0,0102	0,0327
0,3405	0,6591	0,0004	0,9444	0,0096	0,0460
0,3384	0,6611	0,0005	0,9402	0,0075	0,0523
DL-alanina					
0,4269	0,5731	0,0000	0,9739	0,0261	0,0000
0,4142	0,5857	0,0001	0,9708	0,0247	0,0045
0,3996	0,6001	0,0003	0,9650	0,0216	0,0134
0,3995	0,5997	0,0008	0,9507	0,0184	0,0309
0,3822	0,6169	0,0009	0,9508	0,0183	0,0309
L-leucina					
0,4269	0,5731	0,0000	0,9739	0,0261	0,0000
0,4246	0,5743	0,0011	0,9683	0,0300	0,0017
0,4578	0,5409	0,0013	0,9676	0,0297	0,0027
0,4914	0,5071	0,0015	0,9679	0,0289	0,0032
0,4933	0,5052	0,0015	0,9679	0,0289	0,0032
DL -norvalina					
0,4269	0,5731	0,0000	0,9739	0,0261	0,0000
0,4194	0,5803	0,0003	0,9714	0,0268	0,0018
0,4138	0,585	0,0012	0,9671	0,0272	0,0057
0,4070	0,5908	0,0022	0,9640	0,0272	0,0088
0,4029	0,5933	0,0038	0,9608	0,0274	0,0118

Tabela 6.9. Dados de partição do aminoácido (i) em água (1)/ 1-propanol (2).

Fase orgânica			Fase aquosa		
x_1	x_2	x_i	x_1	x_2	x_i
glicina T = 35°C					
0,7694	0,2168	0,0138	0,8808	0,0921	0,0271
0,7467	0,2407	0,0126	0,8848	0,0858	0,0294
0,7364	0,2516	0,012	0,8904	0,0793	0,0303
0,7359	0,2535	0,0106	0,8966	0,0714	0,0320
0,7219	0,2673	0,0108	0,9010	0,0670	0,0320
0,7074	0,2827	0,0099	0,9008	0,0651	0,0341
0,6902	0,3006	0,0092	0,9061	0,0595	0,0344
glicina T = 45°C					
0,7968	0,1861	0,0171	0,8611	0,1141	0,0248
0,7550	0,2319	0,0131	0,8852	0,0854	0,0294
0,7565	0,2301	0,0134	0,8851	0,0860	0,0289
0,7500	0,2377	0,0123	0,8927	0,0772	0,0301
0,6883	0,3025	0,0092	0,9107	0,0524	0,0369
0,6577	0,3340	0,0083	0,9106	0,0489	0,0405
0,6325	0,3606	0,0069	0,9139	0,0399	0,0462
0,6219	0,3714	0,0067	0,9124	0,0393	0,0483

As Figuras 6.8 a 6.12 ilustram o coeficiente de partição dos aminoácidos, obtidos experimentalmente neste trabalho, em função da sua concentração na fase aquosa. Na Figura 6.8, pode ser observado que o coeficiente de partição da glicina diminui com o aumento da concentração do aminoácido na fase aquosa para os sistemas 1-butanol/água e iso-butanol/água, verificando-se um comportamento inverso no sistema sec-butanol/água.

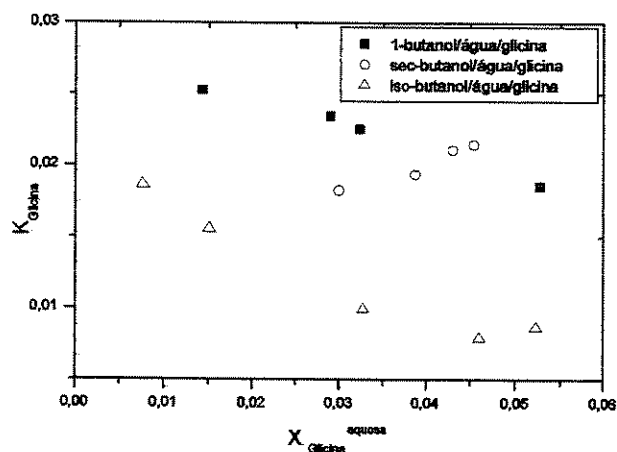


Figura 6.8. Coeficiente de partição da glicina a 40°C nos sistemas 1-butanol/água, sec-butanol/água e iso-butanol/água.

Na Figura 6.9, pode ser observado que, no sistema sec-butanol/água, o coeficiente de distribuição da DL-alanina diminui significativamente com o aumento da concentração de aminoácido na fase aquosa. Nos sistemas 1-butanol/água e iso-butanol/água, o coeficiente de distribuição pouco é afetado pela variação da concentração do aminoácido na fase aquosa.

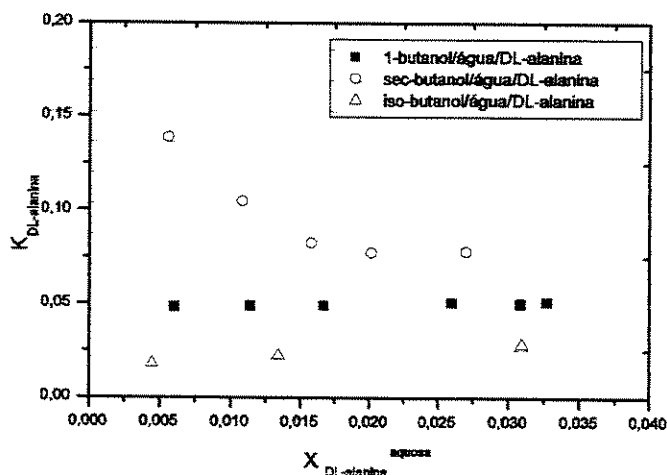


Figura 6.9. Coeficiente de partição da DL-alanina a 40 °C nos sistemas 1-butanol/água, sec-butanol/água e iso-butanol/água.

Como se pode observar na Figura 6.10, o comportamento de partição da L-leucina entre as duas fases coexistentes no equilíbrio líquido-líquido do sistema 1-butanol/água é muito semelhante à partição deste aminoácido no sistema sec-butanol/água. Pode ainda observar-se também que coeficiente de partição da L-leucina diminui com o aumento da concentração do aminoácido na fase aquosa.

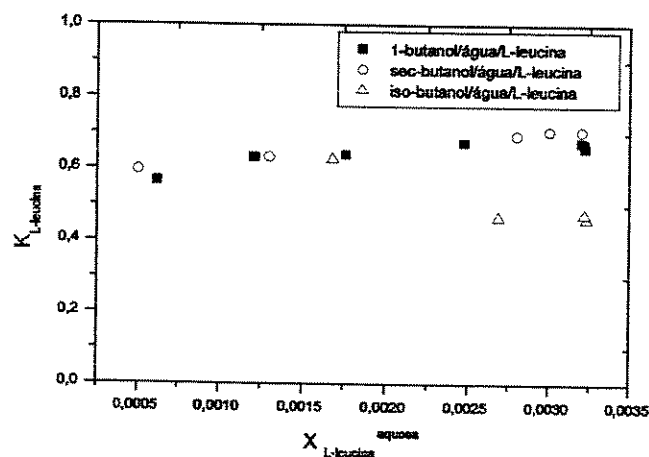


Figura 6.10. Coeficiente de partição da L-leucina a 40 °C nos sistemas 1-butanol/água, sec-butanol/água e iso-butanol/água.

Na Figura 6.11, pode ser analisado que o coeficiente de distribuição da DL-norvalina aumenta com o aumento da concentração de aminoácido na fase aquosa tanto no sistema sec-butanol/água como no sistema iso-butanol/água.

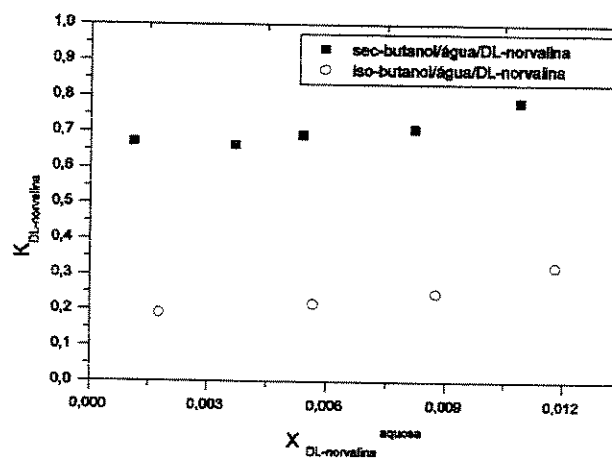


Figura 6.11. Coeficiente de partição da DL-norvalina a 40 °C nos sistemas sec-butanol/água e iso-butanol/água.

Neste trabalho, observou-se, experimentalmente, que o equilíbrio líquido-líquido do sistema 1-propanol/água/glicina ocorre apenas sob condições específicas de temperatura do sistema e concentração de aminoácido. A temperatura mínima necessária para ocorrer a separação de fases é, estando o sistema saturado com glicina, de 32 °C com uma precisão de $\pm 0,2$ °C.

Assim decidiu-se fazer o estudo do equilíbrio líquido-líquido neste sistema a 35 e 45 °C. Verificou-se experimentalmente que, quando o sistema se encontrava a 35 °C, os limites mínimo e máximo da região de miscibilidade parcial ocorrem às frações molares de glicina na fase aquosa de 0,0271 e 0,0344, respectivamente. Ao aumentar a temperatura para 45 °C ocorre um aumento na região de miscibilidade parcial. Assim, as frações molares, mínima e máxima, de glicina presente na fase aquosa são de 0,0248 e 0,0483, respectivamente. Na figura 6.12 está representado o comportamento de partição da glicina no sistema 1-propanol/água.

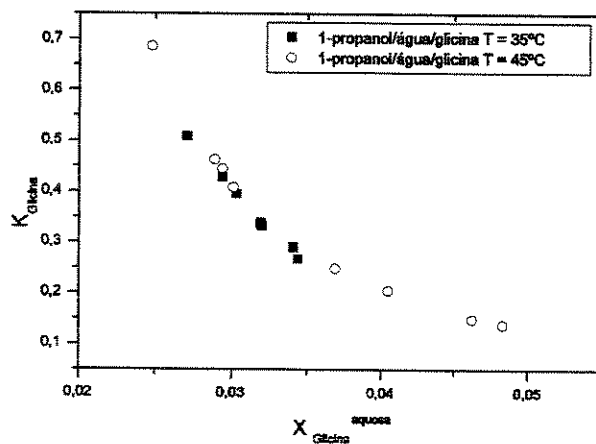


Figura 6.12. Coeficiente de partição da glicina a 35 °C e 45 °C no sistema 1-propanol/água.

CAPITULO 7

CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE DADOS

Neste trabalho, foram analisados dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) de 334 sistemas, binários, ternários e quaternários. Os sistemas utilizados foram selecionados do banco de dados *Dortmund Data Bank (DDB)* e dados experimentais de ELL de sistemas ternários contendo aminoácidos coletados neste trabalho.

A seleção dos sistemas do *DDB* foi realizada utilizando como base nos seguintes critérios: *a)* os grupos previamente determinados, sendo que em alguns casos fez-se necessário determinar outros grupos-*ab initio*, e *b)* a qualidade dos dados, que foram grosseiramente avaliados pela observação da reprodutibilidade de dados de alguns sistemas determinados por diversos grupos de pesquisadores. As referências de cada sistema utilizado neste trabalho são apresentadas separadamente ao final deste capítulo.

7.1. ESTIMATIVA DE PARÂMETROS E PREDIÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A estimativa dos seis parâmetros (a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} , c_{ij} e c_{ji}) do modelo UNIFAC-Campinas foi realizada com a minimização da função objetivo S , dada pela equação 7.1, utilizando o método Simplex-modificado (NELDER e MEAD, 1965) com o programa TML-LLE desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila (1997).

$$S = \sum_k^D \sum_j^{N_k} \sum_i^{C_k-1} \left[(x_{ijk}^I - x_{ijk}^{I,m})^2 + (x_{ijk}^{II} - x_{ijk}^{II,m})^2 \right] \quad (7.1)$$

sendo que, D representa o número de conjunto de dados, N_k e C_k são os números de pontos e componentes em cada conjunto de dados k . Para calcular a função objetivo (7.1), é feito um cálculo das composições via *flash* líquido-líquido (*FLL*) (NULL, 1970), em que a composição de alimentação é escolhida como a composição do centro da linha de amarração experimental, na temperatura da medida experimental.

O programa de computador, TML-LLE, desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila (1997) consegue tratar simultaneamente vários sistemas com qualquer número de componentes (binários, ternários, quaternários) em várias temperaturas. Esta característica, além de ser importante na correlação de dados do dia-a-dia, é essencial na revisão e estimativa de novos parâmetros de métodos de contribuição de grupo (STRAGEVITCH, 1997).

Neste trabalho, a estimativa dos parâmetros de interação do modelo UNIFAC-Campinas foi realizada utilizando a metodologia sugerida por Stragevitch e d'Ávila (1997) e na correlação dos dados foram utilizados, praticamente, metade dos dados de equilíbrio previamente selecionados. No final da correlação dos dados, o programa TML-LLE executa novamente o cálculo *FLL* em cada linha de amarração medida, usando os valores finais dos parâmetros estimados e a seguir calcula os desvios das composições assim calculadas, em relação as composições experimentais. Deste modo, os desvios entre as composições calculadas e as composições experimentais foram determinados tanto para os dados tratados na correlação como para os dados selecionados para fazer as predições.

Os resultados expressos como desvio das frações molares são calculados de acordo com a equação 7.2 para cada sistema k ,

$$\Delta x\% = 100 \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N_k} \sum_{i=1}^{C_k} \left[(x_{ijk}^I - x_{ijk}^{I,m})^2 + (x_{ijk}^{II} - x_{ijk}^{II,m})^2 \right]}{2N_k C_k}} \quad (7.2)$$

sendo que N_k e C_k são os números de pontos e componentes em cada bloco de dados k . Entretanto, a correlação dos dados foi feita com vários sistemas de dados simultaneamente, assim o cálculo do desvio médio global foi realizado com a seguinte equação:

$$\Delta x\% = 100 \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \sum_{i=1}^{C_k} \left[(x_{ijk}^I - x_{ijk}^{I,m})^2 + (x_{ijk}^{II} - x_{ijk}^{II,m})^2 \right]}{2 \sum_{k=1}^d N_k C_k}} \quad (7.3)$$

A predições de dados apresentadas neste trabalho, foram realizadas utilizando os modelos: UNIFAC-Campinas, UNIFAC-original com parâmetros estimados por Magnussen e colaboradores (*UNIFAC-Ile*) (MAGNUSSEN *et al.*, 1981), UNIFAC-Lyngby

(UNIFAC-III) (LARSEN *et al.*, 1987) e UNIFAC-Dortmund (UNIFAC-IIId) (GMEHLING *et al.*, 1993) com o uso do programa computacional TML-LLE desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila (1997) com a implementação da sub-rotina de cálculo do coeficiente de atividade pelo modelo UNIFAC-Dortmund realizada por Aznar (1997). Neste trabalho, foi implementada a sub-rotina de cálculo do coeficiente de atividade pelo modelo UNIFAC-Lyngby no programa.

7.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para que os parâmetros ajustados fossem capazes de representar da melhor forma uma grande variedade de dados, adotou-se o procedimento de executar, sempre que possível, a estimativa de parâmetros utilizando simultaneamente sistemas binários e ternários que possuísem grupos em comum e que contivessem pelo menos três linhas de amarração. Dentre estes dados, deveria haver sistemas coletados a pelo menos duas temperaturas diferentes de análises.

Na figura 7.1, é apresentada a matriz dos parâmetros de interação entre os grupos *ab initio* estimados para o UNIFAC-Campinas ($p=1/6$).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1 H ₂ O																	
2 CH _n																	
3 cCH																	
4 CH _n =																	
5 CH _n C≡CCH _m																	
6 aCH _n																	
7 CH _n OH																	
8 aCOH																	
9 HCOOH																	
10 CH _n COOH																	
11 C=O																	
12 HCOOCH _m																	
13 CH _n COOCH _m																	
14 CH _n OCH _m																	
15 cCH _n OCH _m																	
16 NH ₂ CH ₂ COOH																	
17 NH ₂ CH _n (CH)COOH																	

Figura 7.1. Matriz de parâmetros ajustados para o modelo UNIFAC-Campinas utilizando grupos *ab initio*.

Para facilitar o manuseio da grande quantidade de dados utilizados neste trabalho, os sistemas foram agrupados em famílias caracterizadas de acordo com o tipo de componente presente no sistema. Desta forma, os sistemas foram agrupados da seguinte forma:

- Álcool/álcool/hidrocarboneto acíclico e Álcool/álcool/hidrocarboneto cíclico;
- Água/álcool/álcool e água/álcool/alcano;
- Água/álcool/alceno;
- Água/álcool/aromático;
- Água/aromático/fenol;
- Álcool/ácido/Aromático e álcool/ácido/alcano;
- Água/álcool/éter;
- Água/álcool/cetona;
- Água/álcool/aminoácido;
- Água/álcool/éster.

Esta classificação de sistemas contribuiu para diminuição no grau de dificuldade da estimativa de parâmetros, pois tal procedimento reduz a quantidade de parâmetros a serem ajustados por conjunto de sistemas. Isto significa dizer que, após obter os parâmetros de interação energética, por exemplo, a_{ij} e a_{ji} para um determinado conjunto de sistemas, os parâmetros a_{ij} e a_{ji} serão mantidos constante em todos os outros sistemas subsequentes e assim, sempre, apenas parâmetros novos deverão estimados a cada etapa do processo. A seguir, serão feitos comentários sobre cada uma das etapas de estimativa dos parâmetros de interação do modelo UNIFAC-Campinas.

- Álcool/álcool/hidrocarboneto, álcool/álcool/hidrocarboneto e álcool/hidrocarboneto/hidrocarboneto (hidrocarboneto = acíclico ou cíclico)

Os dados de equilíbrio líquido-líquido de 11 sistemas binários do tipo álcool/hidrocarboneto e 19 sistemas álcool/álcool/hidrocarboneto foram analisados, o que correspondeu a um total de 165 linhas de amarração. Para estimar os parâmetros de interação energéticas entre os grupos $\text{CH}_n/\text{CH}_n\text{OH}$, CH_n/cCH_n e $\text{CH}_n\text{OH}/\text{cCH}_2$, característicos destes tipos de sistemas no modelo UNIFAC-Campinas, foram utilizados 7 sistemas binários e 12 sistemas ternários perfazendo um total de 94 linhas de amarração cujas temperaturas estavam na faixa de -17°C até 50°C . Cada um dos sistemas utilizado na estimativa dos parâmetros e na predição dos dados é apresentado na Tabela 7.1. Nesta tabela, são apresentados também os desvios entre as composições experimentais e obtidas com o modelo UNIFAC-Campinas e os modelos originais UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III utilizando os grupos originais e seus respectivos parâmetros de interação energética. Nesta tabelas, as temperaturas sob as quais os sistemas foram coletados são indicadas na segunda coluna e na terceira coluna são indicados os números das referências bibliográficas de onde estes dados foram oriundos.

Tabela 7.1. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para sistemas do tipo álcool/álcool/hidrocarboneto acíclico e álcool/álcool/ hidrocarboneto cíclico.

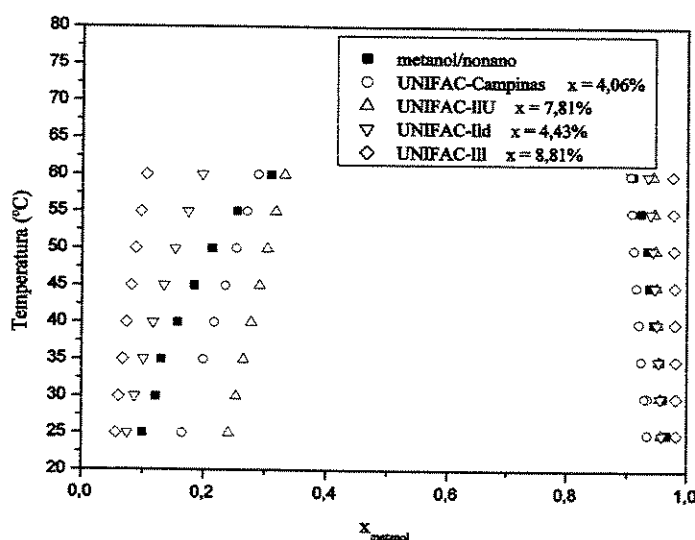
Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (C°)	Ref	(grupos <i>ab initio</i>)			(grupos e parâmetros originais)		
			Estimativa de Parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC -Ile	UNIFAC -Ild	UNIFAC-III
metanol/ hexano	-17/25	1	X		3,18	6,34	5,61	7,84
metanol/ hexano	2/20	2	X		3,59	6,40	4,80	6,62
metanol/ heptano	18/50	3	X		5,61	8,31	9,65	15,35
metanol/ heptano	2/40	4	X		3,27	6,27	4,66	7,19
metanol/ 2,2,4-trimetilhexano	25/40	5	X		4,54	5,52	9,13	12,13
metanol/ 2-propanol/ hexano	5	1	X		4,03	9,63	7,87	9,65
heptano/ hexano/ metanol	32,8	6	X		3,30	3,24	7,65	11,52
metanol/ 1-propanol/ heptano	25	7	X		3,36	5,32	11,25	13,97
metanol/ ciclohexano	11/25	8	X		2,16	5,16	36,67	12,54
metanol/ciclohexano	11/25	8	X		2,16	5,16	36,67	12,54
ciclohexano/ciclopentano/ metanol	25	9	X		5,54	8,00	19,31	14,23
metanol/etanol/ciclohexano	25	10	X		2,42	7,44	18,54	8,91
metanol/2-propanol/ciclohexano	25	11	X		4,07	6,83	20,38	9,08
metanol/ 1-propanol/ciclohexano	25	7	X		4,18	2,06	17,64	7,62
metanol/1-butanol/ciclohexano	25	7	X		7,65	11,31	12,72	8,36
metanol/2-butanol/ciclohexano	25	7	X		6,05	7,88	17,40	12,17
metanol/etanol/ metilciclohexano	25	12	X		4,25	10,68	9,71	14,41
metanol/1-propanol/metilciclohexano	25	13	X		1,85	4,40	3,83	8,68
metanol/2-propanol/metilciclohexano	25	13	X		2,68	3,18	6,49	7,56
metanol/1-butanol/ metilciclohexano	25	13	X		3,07	8,90	5,00	10,84
metanol/ octano	25/60	14		X	4,17	6,54	7,86	13,38
metanol/ nonano	25/60	14		X	4,06	7,81	4,43	8,81

Tabela 7.1 (continuação). Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para sistemas do tipo álcool/álcool/hidrocarboneto acíclico e álcool/álcool/ hidrocarboneto cíclico.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (C°)	Ref.	Estimativa De Parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC -Ile	UNIFAC- Ild	UNIFAC -III
ciclohexano/ciclopentano/metanol	25	9		X	5,54	8.00	19.31	14.23
metanol/ nonano	2/60	3		X	3,85	8.65	3.30	6.28
metanol/ decano	25/60	14		X	4,67	9.69	2.55	6.39
Metanol/ 1-Butanol/ Heptano	25	7		X	6,30	6.58	13.96	17.15
Metanol/ 2-Butanol/ Heptano	25	7		X	7,73	7.70	13.73	18.33
Metanol/ Hexano/ Ciclohexano	25	15		X	13,99	2.28	19.26	7.16
Metanol/2-Butanol/ Metilciclohexano	25	13		X	3,61	8.24	7.43	9.96
Metanol/2-Metil-1-Propanol/Metilciclohexano	25	13		X	2,57	8.42	4.99	10.29
Metanol/Tert-Butanol/Metilciclohexano	25	13		X	6,21	8.93	15.71	11.58
Desvio Global					5.06	7.38	13.80	11.23

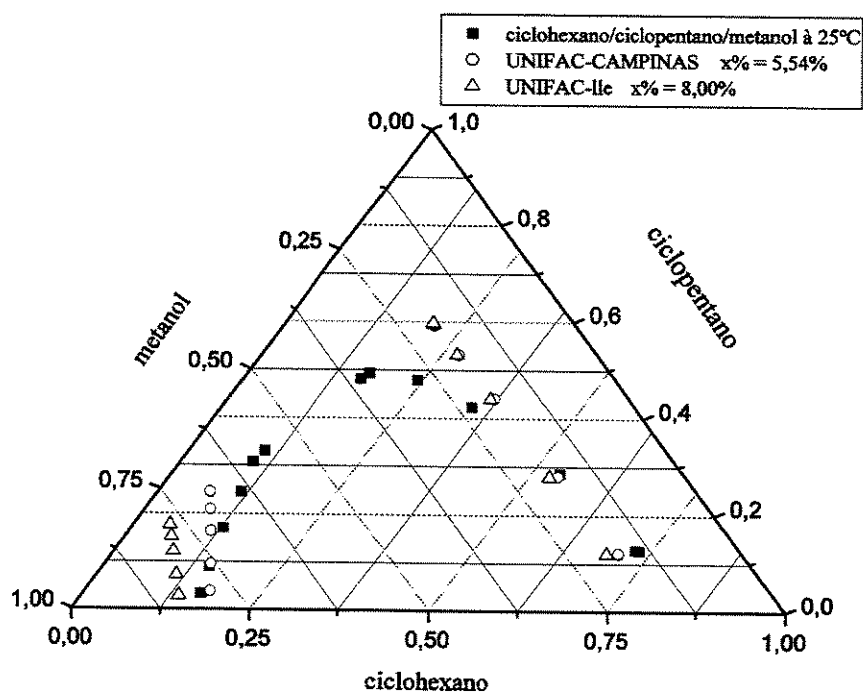
Na Tabela 7.1, pode ser observado que os dados preditos com o modelo UNIFAC-Campinas apresentaram menores desvios quando comparados com o modelo UNIFAC original com parâmetros de Magnussen *et al.* (1981) (UNIFAC-Ile) e os modelos UNIFAC-Dortmund (UNIFAC-Ild) e UNIFAC-Lyngby (UNIFAC-III), modificados por Gmehling e Weidlich (1986) e Larsen *et al.* (1987), respectivamente. Estes resultados podem ser observados até mesmo em sistemas cujas temperaturas estavam 10°C acima da temperatura dos sistemas que foram usados para estimar os parâmetros de interação, sendo que o único sistema discordante foi a mistura de metanol/hexano/ciclohexano a 25°C cujo desvio calculado foi de 13,99%.

Nas Figuras 7.2, 7.3 e 7.4 são apresentados os diagramas de fases dos sistemas binário metanol/nonano⁽¹⁴⁾ e ternários metanol/2-butanol/metilciclohexano⁽¹³⁾, e ciclohexan/ciclopentano/metanol⁽⁹⁾, respectivamente.



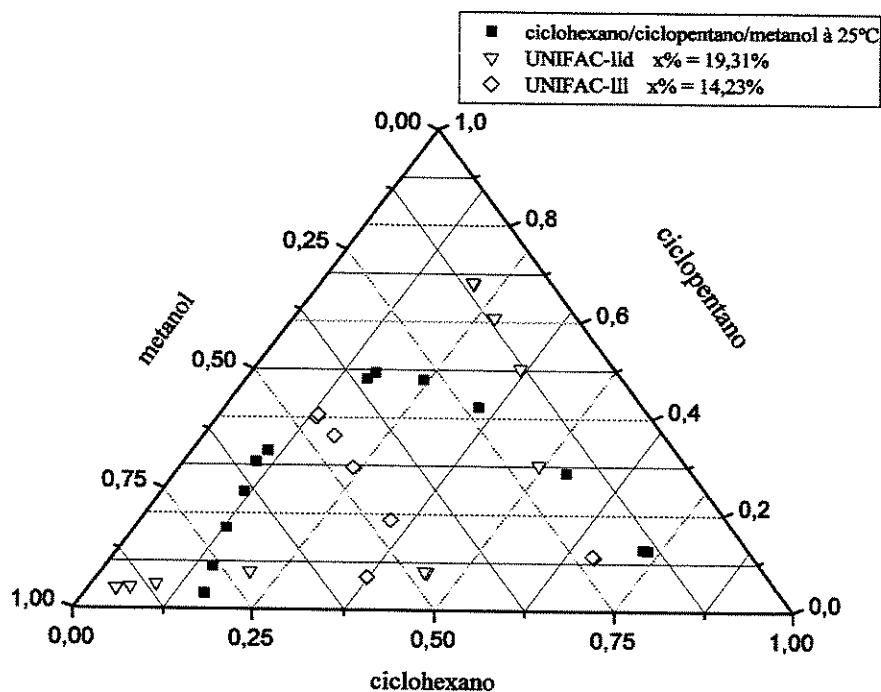
Figuras 7.2. Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema metanol/nonano e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-IId, UNIFAC-IIU e UNIFAC-III.

Na figura 7.2, pode ser observado que, embora todos os modelos não tenham demonstrado serem capazes de descrever de modo satisfatório os dados de equilíbrio, o modelo UNIFAC-Campinas apresentou menor desvio global na composição ($\Delta x\% = 4,06\%$) quando comparados com os modelos UNIFAC-IId, UNIFAC-IIU e UNIFAC-III.



Figuras 7.3a. Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ciclohexano/ciclopentano/metanol⁽⁹⁾ a 25°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas e UNIFAC-Ile.

Para o sistema ciclohexano/ciclopentano/metanol, mostrado na Figura 7.3a, verificou-se que os modelos UNIFAC-Ile e UNIFAC-Ile predisseram a região de uma única fase próximo a região do ponto crítico do sistema real. Nesta figura, pode ser observado que o modelo UNIFAC-Campinas foi capaz de representar de forma bastante adequada os dados de equilíbrio do sistema quando a concentração de ciclopentano estava abaixo de 0,20, em fração molar. Entretanto, quando a concentração de ciclopentano ultrapassava o limite de 0,20, o desvio da concentração dos dados preditos crescia gradativamente, sendo que tal efeito é bem mais evidenciado na região próxima ao ponto crítico.



Figuras 7.3b. Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ciclohexano/ciclopentano/metanol⁽⁹⁾ a 25°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-II e UNIFAC-III.

Na Figura 7.3b, é apresentado o mesmo sistema ciclohexano/ciclopentano/metanol junto com as predições dos modelos UNIFAC-II e UNIFAC-III. Nesta figura, pode ser observado que os modelos UNIFAC-II e UNIFAC-III não são capazes de prever a região de miscibilidade parcial do sistema.

- Água/álcool/álcool e Água/álcool/alcão.

Os dados dos sistemas do tipo água/álcool/álcool e água álcool/alcão foram usados para estimar os parâmetros de interação H_2O/CH_n , H_2O/CH_nOH e H_2O/cCH_n . Na estimação foram utilizados 2 sistemas binários e 25 sistemas ternários em equilíbrio líquido-líquido que corresponderam a um total de 177 linhas de amarração. Após a estimativa de parâmetros, o modelo UNIFAC-Campinas foi utilizado para prever dados

de 3 sistemas binários e 8 sistemas ternários. Todos os outros parâmetros necessários para o modelo na execução dos cálculos foram calculados na etapa anterior. Cada um dos sistemas utilizados na estimativa dos parâmetros e na predição dos dados é apresentado na Tabela 7.2. Nesta tabela são apresentados também os desvios entre as composições experimentais e obtidas com o modelo UNIFAC-Campinas e os modelos originais UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III utilizando os grupos originais e seus respectivos parâmetros de interação energética.

Tabela 7.2. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/álcool e água/álcool/alcano.

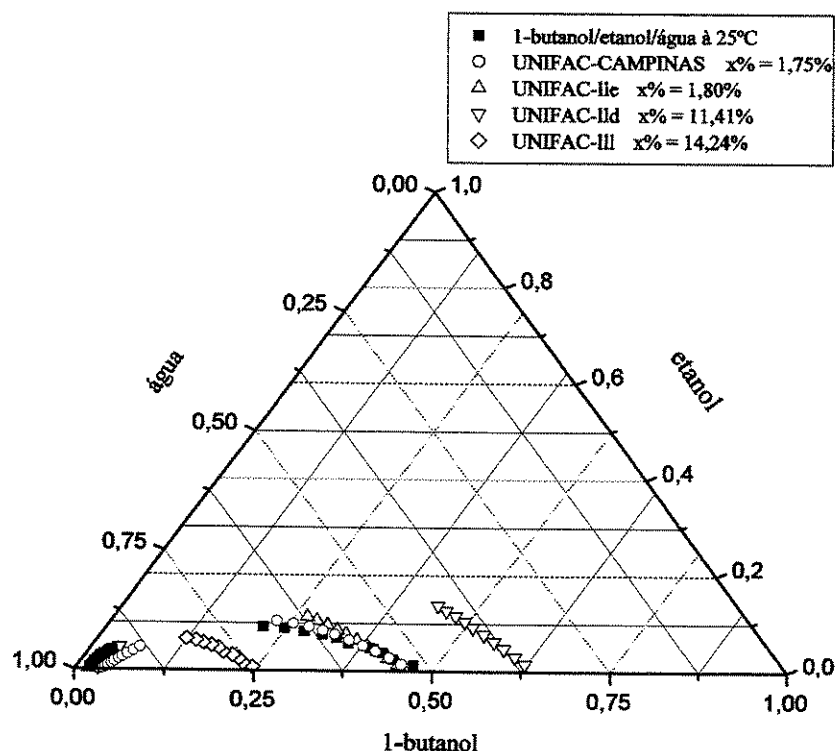
Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (C°)	Ref.	(Grupos <i>ab initio</i>)			(Grupos e parâmetros originais)		
			Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC-Ile	UNIFAC-Ild	UNIFAC-III
hexano /1-propanol/água	25	16	X		5,26	1,74	9,00	20,76
2-pentanol/água	0-90	17	X		5,62	2,22	7,48	7,82
2-pentanol/água	20-30	18	X		7,97	1,85	9,23	7,14
1-pentanol/etanol/ água	25,50	19	X		2,29	3,30	8,78	8,95
1-butanol/metanol/ água	45	20	X		2,53	2,47	13,98	5,38
1-butanol/metanol/ água	65	20	X		2,12	3,52	13,29	2,56
1-butanol/metanol/ água	25	20	X		2,64	1,44	13,41	13,56
1-butanol/1-propanol/água	85	21	X		1,49	4,64	9,89	0,94
1-butanol/1-propanol/água	95	21	X		1,86	6,21	10,69	2,25
1-butanol/1-propanol/água	25	21	X		1,52	3,44	9,99	14,48
água/etanol/1-pentanol	20	22	X		2,34	2,82	10,78	10,17
água/etanol/1-pentanol	25,5	22	X		2,20	2,51	11,38	10,35
água/etanol/1-pentanol	40	22	X		1,59	1,82	8,03	5,09
hexano/1-butanol/água	25	16	X		6,01	0,88	3,22	5,65
decano/2-butanol/água	25	23	X		2,57	2,85	4,44	28,47
decano/2-butanol/água	60	23	X		2,56	4,15	3,12	4,98
decano/tert-butanol/água	25	23	X		6,87	4,17	5,47	12,38
decano/tert-butanol/água	60	23	X		6,67	4,24	4,34	4,42
água/metanol/ciclohexano	25	24	X		3,35	2,56	4,07	3,59
ciclohexano/1-butanol/água	25	25	X		1,86	1,02	4,54	6,89

Tabela 7.2 (continuação). Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/álcool e água/álcool/alceno.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (C°)	Ref.	(Grupos <i>ab initio</i>)			(Grupos e parâmetros originais)		
			Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC-Ile	UNIFAC-Ild	UNIFAC-III
ciclohexano/tert-butanol/água	25	25	X		9,83	4,18	5,88	1,97
ciclohexano/2-metil-1-propanol/água	25	25	X		2,99	2,04	2,36	7,09
ciclohexano/metanol/água	25	26	X		6,76	3,96	1,13	2,11
ciclohexano/1-propanol/água	25	26	X		4,91	2,66	8,81	21,84
2,2,4-trimetilpentano/2-propanol/água	20,05	27	X		11,67	6,16	8,92	14,47
hexano/1-propanol/água	25	28	X		5,37	1,73	11,61	20,24
hexano/1-propanol/água	25	29	X		5,37	1,73	11,62	20,24
hexano/1-propanol/água	25	16		X	5,26	1,74	9,00	20,76
1-hexanol/água	0-90	17		X	4,08	3,05	6,62	5,28
2-hexanol/água	0-90	17		X	3,61	2,94	5,81	10,97
3-hexanol/água	0-90	17		X	2,89	8,53	0,71	10,62
1-butanol/metanol/água	25	16		X	2,57	1,69	13,40	14,01
1-butanol/etanol/água	25	30		X	1,75	1,80	11,41	14,24
1-butanol/etanol/água	25	31		X	1,62	1,40	11,04	14,72
1-pentanol/etanol/água	20	32		X	2,75	3,82	9,31	10,93
1-hexanol/etanol/água	20	32		X	2,35	2,48	11,16	5,26
1-octanol/etanol/água	20	32		X	4,89	3,19	12,28	4,03
1-decanol/etanol/água	20	32		X	5,12	3,68	11,11	5,73
Desvio Global					4,98	3,38	9,34	12,31

Na Tabela 7.2, pode ser observado que, em alguns casos, os desvios na composição calculados com o modelo UNIFAC-Ile foram bem menores que os desvios fornecidos com o uso do modelo UNIFAC-Campinas. Entretanto, o modelo UNIFAC-Campinas demonstrou maior capacidade em prever os dados de equilíbrio ($\Delta x\% = 4,98\%$) do que os modelos UNIFAC-Ild e UNIFAC-III cujos desvios globais calculados foram de 9,34% e 12,31%, respectivamente.

Na Figura 7.4, é apresentado o diagrama de fases do sistema ternário 1-butanol/etanol/água a 25°C⁽³⁰⁾ junto com dados de equilíbrio preditos pelos modelos UNIFAC- Campinas e os modelos UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.



Figuras 7.4. Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema 1-butanol/etanol/água a 25°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.

Na figura 7.4, pode ser observado que o modelo UNIFAC-Campinas predisse os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema 1-butanol/etanol/água a 25°C de forma ligeiramente melhor que o modelo UNIFAC-Ile. Nesta figura, pode ser observado também que os modelos UNIFAC-Ild e UNIFAC-III predizem, respectivamente, regiões de miscibilidade parcial muito maior e muito menor que o comportamento do sistema.

- Água/álcool/alceno

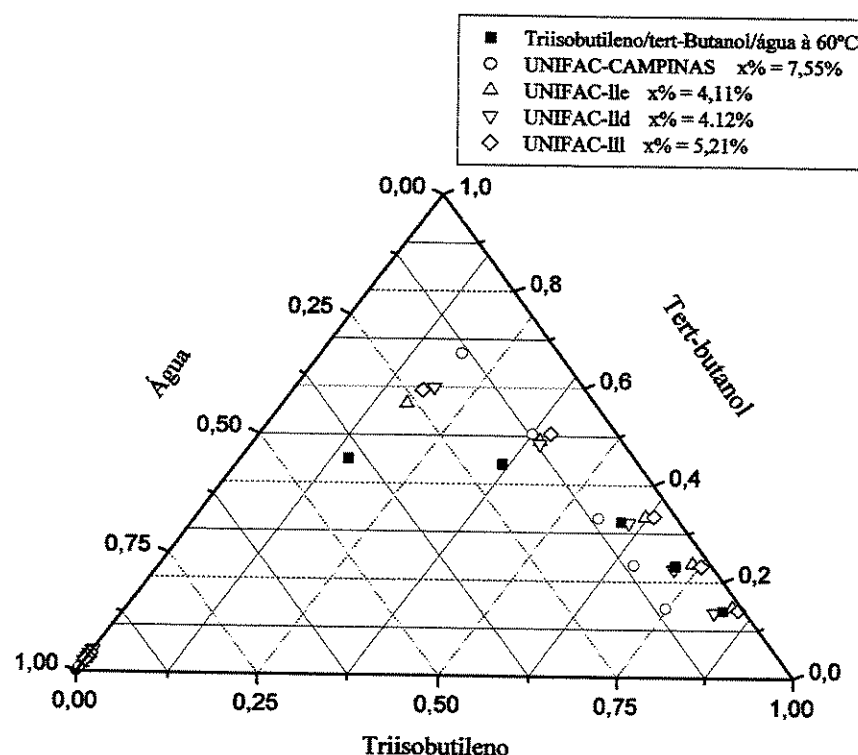
Os parâmetros de interação energética entre os grupos $H_2O/CH_n=$, $CH_n/CH_n=$ e $CH_n=/CH_nOH$ foram estimados com a correlação dos dados de equilíbrio de 5 sistemas ternários que correspondeu a um total de 24 linhas de amarração. Após a estimativa destes parâmetros, o modelo UNIFAC-Campinas foi utilizado para predizer os dados de equilíbrio de 4 sistemas ternários.

Uma comparação entre os valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas e os modelos originais UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III é apresentada na Tabela 7.3. Nesta tabela, pode ser constatado que, em linhas gerais, todos os modelo predisseram os dados de equilíbrio com desvios na composição na ordem de grandeza abaixo de 6%. O modelo UNIFAC-Ile predisse os dados de equilíbrio com desvio médio global de 3,31% e os modelos UNIFAC-Campinas e UNIFAC-Ild predisseram desvios médios globais de 5,68% e 6,34%, respectivamente. As únicas exceções significativas foram apresentadas pelo modelo UNIFAC-III, que descreveu o comportamento dos sistemas envolvendo triisobutileno /2-butanol /água a 20 °C e 60°C e triisobutileno/tert-butanol/água a 20 °C com desvios acima de 15% e isto fez com que o desvio médio global do modelo subisse para 11,73%.

Tabela 7.3. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/alceno.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (C°)	Ref	Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC-Ile	UNIFAC-Ild	UNIFAC-III
água/metanol/isopreno	15	33	X		1.88	0.80	6.87	0.78
2,4,4-trimetil-1-penteno/2-butanol/água	20	23	X		3.61	0.68	3.07	4.81
2,4,4-trimetil-1-penteno/2-butanol /água	60	23	X		5.14	1.70	5.09	2.61
triisobutileno /2-butanol /água	20	23	X		2.77	2.42	4.48	30.62
triisobutileno /2-butanol /água	60	23	X		2.99	3.79	3.57	15.36
triisobutileno/tert-butanol/água	20	23		X	5.94	3.44	4.73	22.79
triisobutileno/tert-butanol/água	60	23		X	7.55	4.12	4.90	5.21
isopreno/3-metil-3-buten-1-ol/água	15	34		X	4.52	5.05	10.97	2.11
2,4,4-trimetil-1-penteno/tert-butanol/água	75	35		X	9.27	3.01	4.33	4.59
Desvio Global					5.68	3.21	6.34	11,73

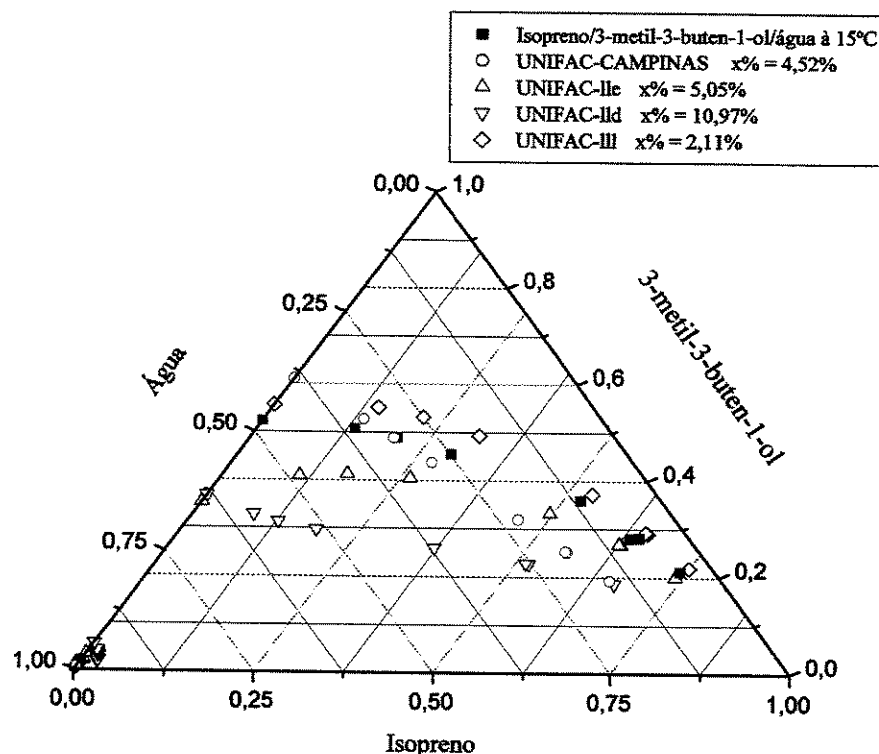
Na Figura 7.5, é apresentado o diagrama de fases do sistema ternário triisobutileno/tert-butanol/água a 60°C⁽²³⁾. Nesta figura, pode ser observado que os modelos UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III predizem dados de equilíbrio para o sistema triisobutileno/tert-butanol/água com desvios relativamente baixos na região de baixa concentração de tert-butanol. Entretanto, quando a concentração deste componente ultrapassa o limite de concentração de 0,40 em fração molar, os desvios na concentração dos dados preditos aumentam gradativamente e, por consequência, a região de miscibilidade representada por estes modelos é bem maior que região de miscibilidade parcial real do sistema. Nesta figura, pode ser observado que, no sistema em questão, o modelo UNIFAC-Campinas também não foi capaz de prever adequadamente as concentrações de equilíbrio na fase orgânica das linhas de amarração.



Figuras 7.5. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema triisobutileno/tert-butanol/água⁽²³⁾ a 60°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.

Na Figura 7.6, é apresentado o diagrama de fases do sistema ternário isopreno/3-metil-3-buten-1-ol/água a 15°C⁽³⁴⁾. Nesta figura, pode ser observado que os modelos UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild descrevem uma região de miscibilidade parcial muito menor que a região descrita pelos dados experimentais. Os desvios na composição apresentados por estes modelos foram de 5,05% e 10, 97%, respectivamente. O desvio demonstrado pelo modelo UNIFAC-Campinas foi menor que os desvios dos modelos citados anteriormente ($\Delta x\% = 4,54\%$). Entretanto, ainda assim a descrição dos dados de equilíbrio se mostrou de baixa qualidade. Nesta figura são apresentados também os desvios na composição de dados preditos pelo modelo UNIFAC-III. Este foi o único modelo que descreveu o comportamento do sistema de forma mais adequada com o comportamento real, com um

desvio na composição de 2,11%. Este foi um dos poucos casos em que se observou que o modelo UNIFAC-III foi capaz de descrever os dados de equilíbrio de forma mais satisfatória que os outros modelos analisados.



Figuras 7.6. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema isopreno/3-metil-3-buten-1-ol/água a 15°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.

- Água/álcool/aromático e água/aromático/alcano

Os dados de equilíbrio líquido-líquido de 4 sistemas binários do tipo aromático/água e 67 sistemas do tipo água/álcool/aromático e água/aromático/alcano foram analisados, o que correspondeu a um total de 610 linhas de amarração. A estimativa dos parâmetros de interação energética entre os grupos H_2O/aCH , CH_n/aCH , aCH/CH_nOH , característicos destes tipos de sistemas, foi realizada utilizando 3 sistemas binários e 33 sistemas ternários, perfazendo um total de 294 linhas de amarração. Os sistemas utilizados

na estimativa dos parâmetros e na predição dos dados são apresentados na Tabela 7.4. Nesta tabela, são apresentados os desvios entre as composições experimentais e as obtidas com o modelo UNIFAC-Campinas e os modelos originais UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III utilizando os grupos originais e seus respectivos parâmetros de interação energética.

Tabela 7.4. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/aromático e água/aromático/alceno.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (C°)	Ref	Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC -Ile	UNIFAC -Ild	UNIFAC -III
tolueno/ água	25	36	X		3,67	0,30	0,98	0,13
2,2,4-trimetilpentano/benzeno/metanol	25	5	X		7,42	5,56	10,28	12,34
metanol/tolueno/2,2,4-trimetilpentano	25	5	X		8,71	6,50	11,30	13,29
metanol/benzeno/2,2,5-trimetilhexano	25	5	X		7,47	5,76	8,83	10,71
metanol/tolueno/2,2,5-trimetilhexano	25	5	X		8,30	6,52	9,44	11,12
metanol/p-xileno/2,2,4-trimetilpentano	25	5	X		6,64	5,49	9,56	11,54
metanol/p-xileno/heptano	25	5	X		6,41	4,69	9,56	10,74
octano/p-xileno/metanol	25	5	X		4,02	4,92	5,35	6,79
metanol/p-xileno/nonano	25	5	X		3,36	6,28	2,68	3,89
metanol/p-xileno/decano	25	5	X		3,48	7,17	2,00	2,78
benzeno/1-hexanol/água	25	36	X		3,58	1,39	2,31	1,95
benzeno/1-pentanol/água	25	36	X		3,37	1,59	3,38	3,38
benzeno/2-metil-1-propanol/água	25	36	X		3,87	1,47	3,16	6,84
água/metanol/tolueno	40	36	X		3,05	1,23	1,43	1,36
água/2-metil-1-propanol/tolueno	25	36	X		4,05	2,11	3,11	7,20
água/metanol/tolueno	25		X		5,88	2,49	4,31	3,92
água/etanol/tolueno	25	37	X		7,28	8,61	9,81	11,44
tolueno/1-propanol/água	25	37	X		3,26	1,78	10,58	38,28

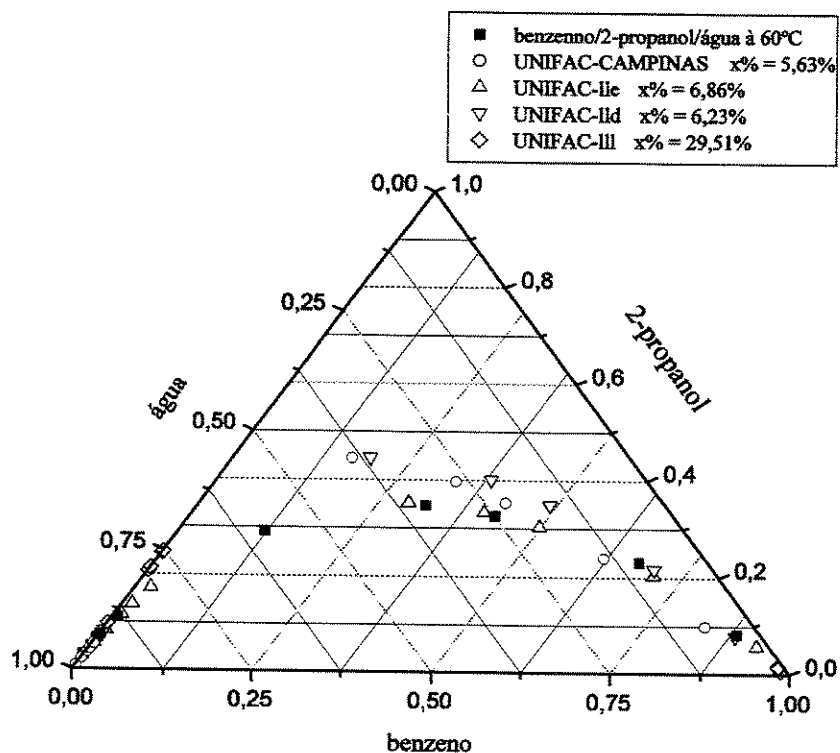
Tabela 7.4 (continuação). Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/aromático e água/aromático/alcano.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (C°)	Ref	Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC -Ile	UNIFAC -Ild	UNIFAC -III
benzeno/água		38	X		1,20	0,13	0,65	0,03
heptano/benzeno/metanol	25	14	X		6,77	4,95	10,15	11,70
nonano/benzeno/metanol	25	14	X		5,63	5,76	4,25	5,93
decano/benzeno/metanol	25	14	X		4,38	6,72	2,51	4,00
heptano/tolueno/metanol	25	14	X		5,37	5,13	8,79	10,10
octano/tolueno/metanol	25	14	X		4,38	5,19	5,82	7,34
nonano/tolueno/metanol	25	14	X		2,87	6,36	2,12	3,74
decano /tolueno/metanol	25	14	X		3,54	7,86	1,29	2,39
octano/tolueno/metanol	25	39	X		7,53	5,05	8,73	10,33
água/etanol/tolueno	5	40	X		8,33	2,36	3,71	4,30
água/etanol/tolueno	25	40	X		5,85	5,68	6,63	7,93
água/etanol/benzeno	60	41	X		6,52	5,64	5,85	8,56
m-xileno/ água		42	X		4,40	0,28	0,88	0,20
heptano/benzeno/metanol	6.8	6	X		6,92	3,95	5,18	6,27
heptano/benzeno/metanol	13.8	6	X		7,72	4,68	7,06	8,27
heptano/benzeno/metanol.	32.8	6	X		3,37	3,65	9,44	11,39
ciclohexano/tolueno/água	25	43	X		4,20	0,02	0,16	0,04
água/etanol/benzeno	20	44	X		4,91	2,82	6,22	9,36
tolueno/1-propanol/água	25	45		X	2,76	1,69	6,64	28,92
benzeno/2-propanol/água	25	46		X	7,08	2,46	6,33	28,43
água/metanol/benzeno	30	47		X	9,16	2,33	4,75	4,14
água/metanol/benzeno	45	47		X	7,70	1,77	4,69	4,28
água/metanol/benzeno	60	47		X	6,08	4,45	6,36	6,13
água/metanol/benzeno	26	48		X	0,74	1,22	0,42	0,52
benzeno/1-propanol/ água	30	49		X	4,18	2,98	8,53	34,36
benzeno/1-propanol/ água	45	49		X	3,44	2,36	8,39	33,35
benzeno/1-propanol/água	60	49		X	3,14	2,64	8,25	34,13
benzeno/2-propanol/água	30	50		X	8,73	3,23	8,58	32,81

Tabela 7.4 (continuação). Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-IId, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/aromático e água/aromático/alcano.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (C°)	Ref	(Grupos <i>ab initio</i>)			(Grupos e parâmetros originais)		
			Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC -Ile	UNIFAC -IId	UNIFAC -III
benzeno/2-propanol/água	45	50		X	8,15	4,84	7,98	32,43
benzeno/2-propanol/água	60	50		X	6,90	7,09	6,90	32,00
benzeno/2-propanol/água	20	51		X	6,75	2,14	5,85	27,39
benzeno/2-propanol/água	40	51		X	5,98	3,82	6,26	29,18
benzeno/2-propanol/água	60	51		X	5,63	6,86	6,23	29,51
benzeno/2-propanol/água	30	52		X	4,11	1,25	1,72	14,60
benzeno/2-propanol/água	45	52		X	3,46	1,66	2,58	18,55
benzeno/2-propanol/água	60	52		X	3,72	4,16	3,76	23,67
benzeno/2-butanol/água	30	53		X	4,19	1,32	5,17	3,19
tolueno/2-butanol/água	25	54		X	5,57	1,88	7,24	2,26
benzeno/água		55		X	3,28	0,92	1,33	0,83
água/etanol/benzeno	45	56		X	4,80	2,37	3,58	6,64
água/etanol/benzeno	55	56		X	6,89	3,22	3,73	6,81
água/metanol/1-metilnaftaleno	25	57		X	3,19	1,04	1,07	0,63
água/metanol/1-metilnaftaleno	35	57		X	2,10	1,60	0,89	1,12
benzeno/1-propanol/água	20	58		X	4,17	5,60	8,27	40,50
benzeno/1-propanol/água	37,80	59		X	3,58	0,89	3,58	19,52
tolueno/1-propanol/água	25	60		X	2,61	1,50	8,03	31,16
benzeno/1-butanol/água	25	61		X	4,04	1,52	3,29	4,96
benzeno/1-butanol/água	35	61		X	4,13	0,97	3,18	3,70
benzeno/2-metil-1-propanol/água	25	62		X	4,34	2,03	2,19	5,04
água/metanol/ tolueno	25	63		X	2,09	1,01	0,98	0,91
benzeno/2-propanol/água	25	64		X	4,82	3,79	1,63	21,46
água/etanol/ tolueno	25	65		X	7,91	1,97	2,45	3,17
1,3,5-trimetilbenzeno/1-propanol/água	25	37		X	3,71	22,46	20,43	34,24
Desvio Global					5,52	4,59	6,29	17,94

Na Tabela 7.4, são apresentados os resultados da predição e correlação dos dados obtidos com os modelos UNIFAC analisados. Nesta tabela, pode ser observado que os desvios na composição calculados com o modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile e UNIFAC-Ild foram de 5,52%, 4,59% e 6,29%, respectivamente. Nesta tabela pode ser observado também que as respostas do modelo UNIFAC-III oscilavam bastante dependendo do sistema sob avaliação; por vezes os desvios fornecidos por este modelo era bastante baixo como, por exemplo, no caso do sistema água/metanol/1-metilnaftaleno à 25°C⁽⁵⁷⁾ cujo desvio apresentado foi de 0,63% e por vezes a resposta gerada era de bastante alta como no caso do benzeno/2-propanol/ água à 50°C⁽⁵¹⁾ cujo desvio era de 29,13%. O desvio médio global gerado pelo modelo UNIFAC-III foi de 17,94%.



Figuras 7.7. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema benzeno/2-propanol/água a 60°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.

Na Figura 7.7, pode ser constatado que os desvios na composição fornecidos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile e UNIFAC-Ild foram bastante próximos entre si. Nesta figura pode ser verificado que o modelo UNIFAC-Ile representa de modo bastante adequado o comportamento da fase orgânica do sistema; entretanto, as predições da fase aquosa foram relativamente ruins. O comportamento inverso pode ser observado com os resultados fornecidos pelos modelos UNIFAC-Campinas e UNIFAC-Ild.

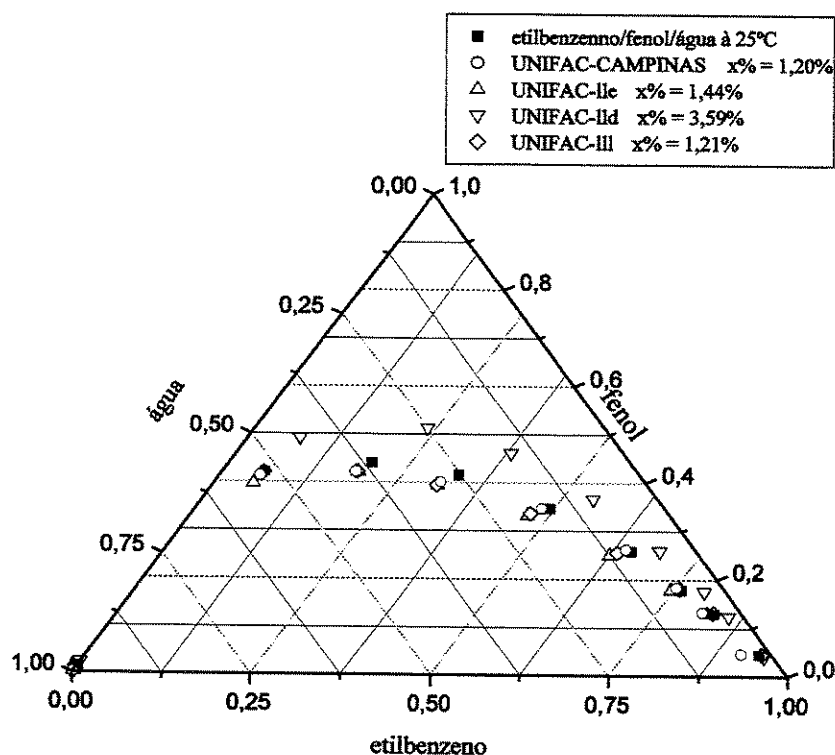
- Água/aromático/fenol

Os parâmetros de interação entre os grupos $H_2O/aCOH$, $CH_n/aCOH$ e $aCOH/aCH$ para o modelo UNIFAC-Campinas foram estimados com a correlação de 4 sistemas ternários do tipo água/aromático/fenol. Após a estimativa dos parâmetros, o modelo UNIFAC-Campinas foi utilizado para prever os dados de equilíbrio de 5 outros sistemas. Os desvios resultantes da correlação e predição dos dados são apresentados na Tabela 7.5. Nesta tabela, são apresentados também os desvios dos dados preditos pelos modelos UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.

Na Tabela 7.5, pode ser constatado que o modelo UNIFAC-Campinas predisse os dados dos sistemas do tipo água/aromático/fenol com os menores desvios na composição ($\Delta x\% = 2,86\%$) quando comparado aos modelos UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III que apresentaram desvios de 6,76%, 5,40% e 5,39% respectivamente.

Tabela 7.5. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-IId, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/aromático/fenol.

	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
			(Grupos <i>ab initio</i>)			(Grupos e parâmetros originais)		
Sistemas	Temp (C°)	Ref	Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC- Ile	UNIFAC- IId	UNIFAC- III
isopropilbenzeno/fenol/água	20	66	X		1.76	1.44	2.71	0.92
1-metilnaftaleno/fenol/água	25	67	X		3.59	4.24	10.10	4.08
1-metilnaftaleno/4- metilfenol/água	35	67	X		0.82	1.77	5.06	1.69
benzeno/fenol/água	25	68	X		3.39	1.70	2.46	2.65
etilbenzeno/fenol/água	25	68		X	1.20	1.44	3.59	1.21
benzeno/fenol/água	25	69		X	3.11	1.16	2.53	2.67
fenol/água		70		X	5.41	12.36	8.78	11.11
fenol/água		71		X	2.90	13.87	7.17	9.88
fenol/água		72		X	4.39	15.23	7.85	10.90
Desvio Global					2.86	6.76	5.40	5.39



Figuras 7.8. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema etilbenzeno/fenol/água à 25°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.

Na Figura 7.8, pode ser observado que apenas o modelo UNIFAC-Dortmund não foi capaz de prever os dados do sistema etilbenzeno/fenol/água a 25°C de forma adequada.

- Água/ácido/aromático e água/ácido/alcano

Os parâmetros de interação de grupos $H_2O/HCOOH$, H_2O/CH_3COOH , CH_n/CH_nCOOH , CH_3COOH/aCH e CH_2COOH/cCH_n para o modelo UNIFAC-Campinas foram estimados com a correlação dos dados de equilíbrio de 29 sistemas ternários do tipo água/ácido/aromático e após a estimativa dos parâmetros, o modelo UNIFAC-Campinas foi utilizado para prever 31 outros sistemas do mesmo tipo. Na Tabela 7.6, são assinalados todos os sistemas que foram utilizados na estimativa de parâmetros e os sistemas que foram utilizados na predição com os modelos UNIFAC.

Tabela 7.6. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/ácido/aromático e água/ácido/alcano.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (°C)	Ref.	(Grupos <i>ab initio</i>)			(Grupos e parâmetros originais)		
			Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC -Ile	UNIFAC -Ild	UNIFAC-III
água/ác. formico/benzeno	30	73	X		2,26	1,51	1,22	2,35
água/ác. formico/benzeno	45	73	X		1,41	0,71	0,86	1,66
água/ác. formico/benzeno	60	73	X		1,68	0,70	1,10	1,63
água/ác. acetico/benzeno	25	74	X		4,41	1,91	3,98	3,57
água/ác. acetico/benzeno	35	74	X		7,46	1,56	6,96	4,59
água/ác. acetico/benzeno	25	75	X		4,84	3,10	4,24	6,37
água/ác. acetico/benzeno	30	76	X		1,81	1,41	1,66	2,05
água/ác. acetico/benzeno	40	76	X		2,03	2,20	1,74	1,74
água/ác. acetico/benzeno	50	76	X		2,43	2,70	2,13	2,08
água/ác. acetico/benzeno	60	76	X		1,95	2,48	1,75	1,81
água/ác. acetico/benzeno	25	77	X		2,78	1,32	2,52	3,52
água/ác. acetico/benzeno	60	78	X		4,86	3,32	4,76	3,90
água/ác. acetico/benzeno	70	78	X		5,39	5,25	5,26	3,29
água/ác. acetico/benzeno	80	78	X		4,33	4,79	4,18	3,52
água/ác. acetico/benzeno	90	78	X		4,02	5,36	3,80	3,05

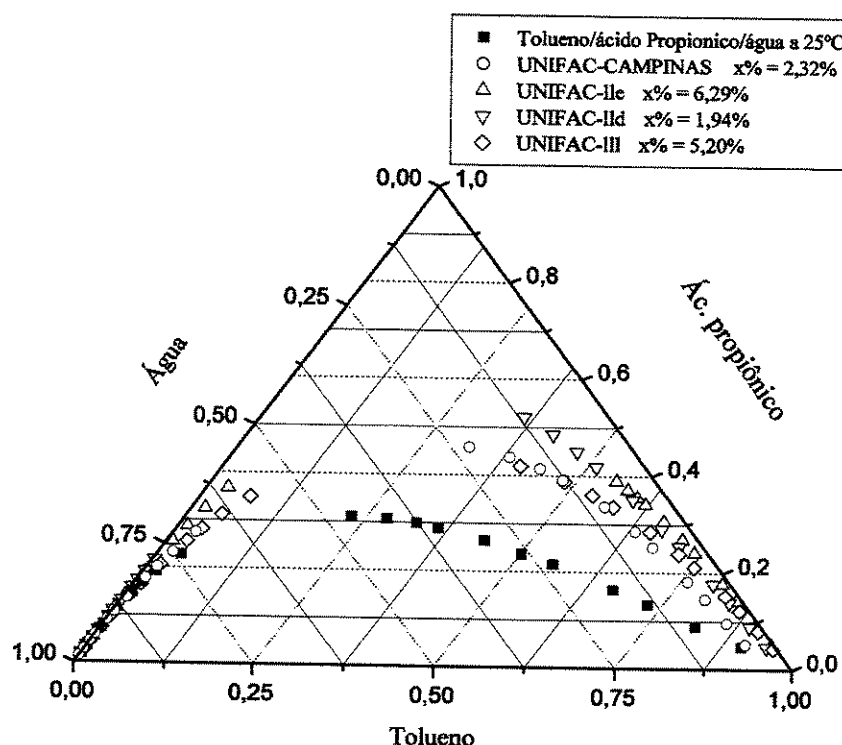
Tabela 7.6 (continuação). Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-IId, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/ácido/aromático e água/ácido/alceno.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %) (Grupos <i>ab initio</i>)			Predição (Grupos e parâmetros originais)		
	Temp. (°C)	Ref	Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC -Ile	UNIFAC -IId	UNIFAC- III
água/ác. acético/benzeno	100	78	X		5,01	6,75	4,47	3,13
água/ác. acético/benzeno	110	78	X		5,82	6,71	3,89	2,40
água/ác. acético/benzeno	120	78	X		9,27	8,11	4,94	2,20
água/ác. acético/benzeno	25	79	X		1,76	1,13	1,80	2,84
água/ác. acético/benzeno	25	80	X		4,27	3,68	3,66	6,93
água/ác. acético/tolueno	25	81	X		3,23	1,44	1,28	1,77
água/ác. acético/tolueno	25	82	X		2,88	2,02	1,89	2,44
água/ác. acético/tolueno	40	82	X		3,13	1,61	1,06	1,07
água/ác. acético/tolueno	55	82	X		2,99	1,90	1,31	1,28
água/ác. acético/tolueno	75	82	X		3,51	2,68	1,50	0,99
água/ác. acético/tolueno	65	82	X		3,30	2,56	1,35	1,06
água/ác. acético/tolueno	25	80	X		4,15	5,79	5,91	7,13
água/ác. acético/tolueno	30	83	X		2,42	1,79	1,72	2,04
água/ác. acético/tolueno	40	83	X		2,62	1,26	1,20	1,45
água/ác. acético/tolueno	60	83		X	1,84	1,57	1,21	1,75
água/ác. acético/1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	90	84		X	7,48	5,67	5,56	3,07
benzeno/ác. propionico/água	40	85		X	2,08	1,80	2,38	3,46
benzeno/ác. propionico/água	60	85		X	2,17	5,46	5,02	4,62
benzeno/ác. propionico/água	25	86		X	4,38	5,09	6,79	3,85
tolueno/ác. propionico/água	31	87		X	2,34	5,13	3,18	4,69
tolueno/ác. propionico/água	25	86		X	4,51	8,92	5,54	5,97
água/ác. acético/tolueno	30	88		X	2,90	1,59	1,41	1,96
água/ác. acético/tolueno	45	88		X	2,26	1,68	1,58	1,85
água/ác. acético/tolueno	60	88		X	1,85	1,34	0,71	1,15
água/ác. acético/tolueno	52	89		X	4,99	4,70	5,59	4,67
água/ác. acético/tolueno	60	89		X	4,40	3,92	2,16	2,89
água/ác. acético/tolueno	70	89		X	4,17	4,54	2,61	3,30
água/ác. acético/tolueno	80	89		X	4,11	5,14	2,86	3,52

Tabela 7.6 (continuação). Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/ácido/aromático e água/ácido/alcano.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (°C)	Ref	Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC -Ile	UNIFAC -Ild	UNIFAC-III
tolueno/ác. butírico/água	50	90		X	8,28	10,04	10,42	4,15
tolueno/ác. butírico/água	60	90		X	8,82	10,62	11,09	3,19
tolueno/ác. butírico/água	70	90		X	7,51	12,45	13,38	2,74
isopropilbenzeno/ác. isobutírico/água	25	91		X	3,33	18,52	18,23	18,48
água/ác. acético/benzeno	20	92		X	1,26	0,97	1,61	1,38
água/ác. acético/tolueno	20	93		X	3,54	1,64	1,43	1,33
benzeno/ác. butírico/água	28	94		X	6,97	3,39	6,89	4,16
tolueno/ác. propíonico/água	28	94		X	2,32	6,29	3,03	5,20
o-xileno/ác. propíonico/água	28	94		X	3,26	6,67	1,94	8,47
ácido isobutírico/água		91		X	10,77	52,68	52,26	52,65
ác. hexanoico/ác. acético/água	25	95		X	7,87	4,26	13,01	4,92
água/ác. acético/hexano	25	96		X	9,18	10,85	2,79	6,78
ác. 2-etilhexanoico/ác. acético/água	25	95		X	6,80	13,23	18,42	18,27
heptano/ác. heptanoico/água	25	97		X	5,57	0,68	1,21	3,74
água/ác. acético/hexano	31	98		X	8,50	7,75	1,32	1,45
água/ác. acético/2,2,4-trimetilpentano	20	92		X	5,97	5,01	0,92	1,10
água/ác. propíonico/ciclohexano	25	99		X	3,71	6,45	8,91	10,41
Desvio Global					4,89	8,00	8,03	7,74

Na Figura 7.9, é apresentado o diagrama de fases do sistema ternário tolueno/ác. propiônico/água⁽⁹⁴⁾ a 25°C assim como os dados de equilíbrio preditos pelos modelos UNIFAC- Campinas e os modelos UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.



Figuras 7.9. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema tolueno/ác. propiônico/água⁽⁹⁴⁾ a 25°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.

Na figura 7.9, pode ser observado que todos os modelos UNIFAC predisseram os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema tolueno/ác. propiônico/água⁽⁹⁴⁾ a 25°C de forma inadequada. Os dois modelos que apresentaram os menores desvios na composição foram o UNIFAC-Campinas e o UNIFAC-Ild com 2,32% e 3,03% respectivamente. Os modelos UNIFAC-Ile e UNIFAC-III predisseram dados de equilíbrio com desvios de 6,29% e 5,20%, respectivamente.

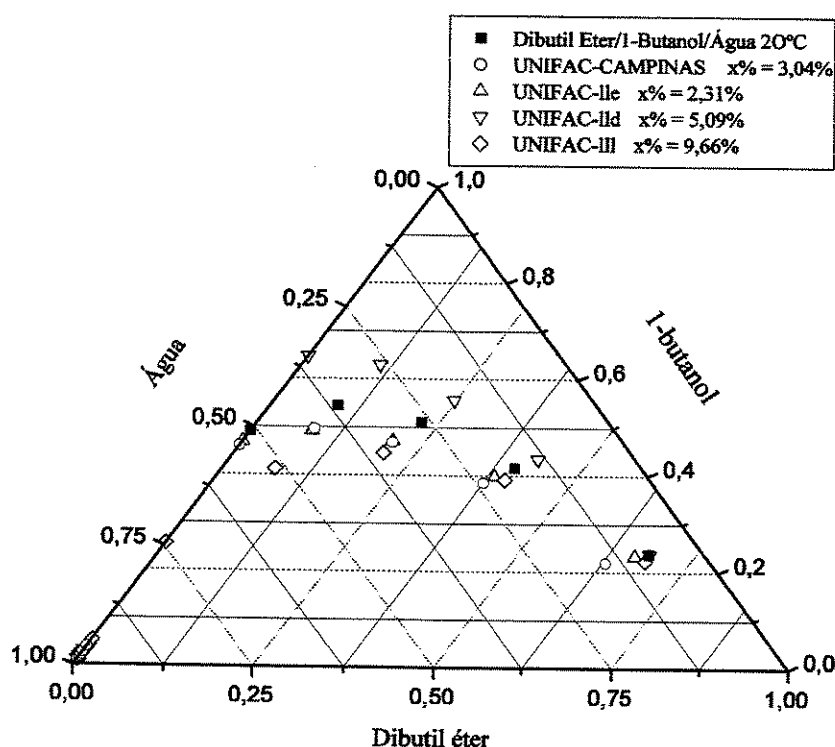
- Água/álcool/éter

Os parâmetros de interação de grupos H_2O/CH_nOCH_m , CH_n/CH_nOCH_m , CH_nOH/CH_nOCH_m para o modelo UNIFAC-Campinas foram estimados com a correlação dos dados de equilíbrio de 7 sistemas ternários do tipo água/álcool/aminoácido e, após a

estimativa dos parâmetros, o modelo UNIFAC-Campinas foi utilizado para prever 7 outros sistemas do mesmo tipo. Todos os outros parâmetros necessários para o modelo na execução dos cálculos foram calculados em etapas anteriores. Na Tabela 7.7, são assinalados todos os sistemas que foram utilizados na estimativa de parâmetros e os sistemas que foram utilizados na predição com os modelos UNIFAC.

Tabela 7.7. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/éter.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (°C)	Ref	Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC-Campinas	UNIFAC-Ile	UNIFAC-Ild	UNIFAC-III
Dietil Eter/Etanol/ Água	0	100	X		5,44	5,90	9,39	13,24
Dietil Eter/Etanol/ Água	25	101	X		3,86	3,89	6,98	6,10
Dietil Eter/Etanol/ Água	20	102	X		2,71	2,53	6,00	9,61
Dibutil Eter/Etanol/ Água	25,5	19	X		7,24	2,27	1,66	3,19
Diisopropil Eter/ 2-Propanol/ Água	25	103	X		6,90	2,25	8,15	23,29
Dibutil Eter/1-Butanol/ Água	20	104	X		3,04	2,31	5,07	9,66
Dietil Eter/Etanol/ Água	25	105	X		2,72	3,29	6,32	8,59
Dietil Eter/1-Propanol/Água	25	105		X	3,54	4,58	7,48	9,82
Dietil Eter/2-Propanol/Água	25	105		X	5,85	4,88	7,92	11,40
Dietil Eter/1-Butanol/ Água	25	105		X	4,00	1,58	4,43	8,95
Dietil Eter/2-Butanol/Água	25	105		X	7,86	4,11	8,05	5,19
Dietil Eter/2-Metil-1-propanol/ Água	25	105		X	3,50	3,19	2,31	12,34
Água/ 2-Butanol /Diisobutil Eter	38	106		X	6,47	2,92	6,30	1,32
Dietil Eter/Etanol/ Água	25	107		X	3,86	3,89	6,98	6,10
Desvio Global					5,12	3,60	6,80	11,21



Figuras 7.10. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema dibutil éter/1-butanol/água⁽¹⁰⁴⁾ a 20°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.

Na figura 7.10, pode se ver que as predições dos modelos UNIFAC-Campinas e UNIFAC-Ile foram bastante semelhantes entre si. O modelo UNIFAC-Campinas representou os dados de equilíbrio com desvio de 3,04% e o modelo UNIFAC-Campinas representou os dados com desvio de 2,31%. Os modelos UNIFAC-Ild e UNIFAC-III predisseram dados de equilíbrio com desvios de 5,07%% e 9,66%, respectivamente.

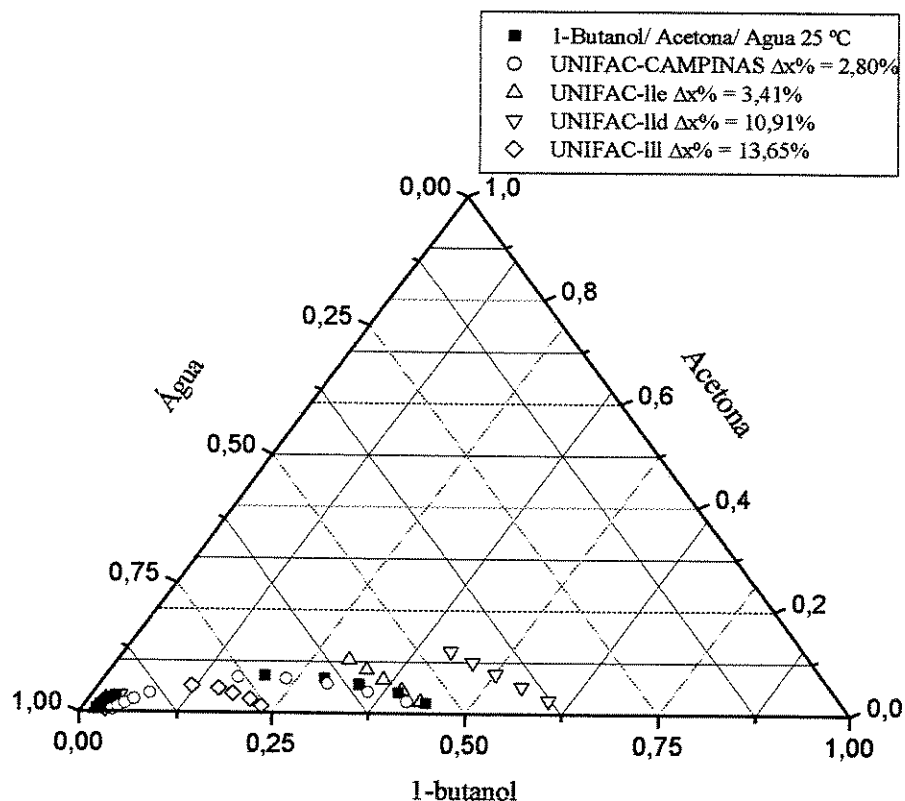
- Água/álcool/cetona

Os parâmetros de interação de grupos $H_2O/C=O$, $CH_n/C=O$ e $CH_nOH/C=O$ para o modelo UNIFAC-Campinas foram estimados com a correlação dos dados de equilíbrio de 10 sistemas ternários do tipo água/álcool/aminoácido e, após a estimativa dos parâmetros, o

modelo UNIFAC-Campinas foi utilizados para predizer 9 outros sistemas do mesmo tipo. Todos os outros parâmetros necessários para o modelo na execução dos cálculos foram calculados em etapas anteriores. Na Tabela 7.8, são assinalados todos os sistemas que foram utilizados na estimativa de parâmetros e os sistemas que foram utilizados na predição com os modelos UNIFAC.

Tabela 7.8. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/cetona.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (°C)	Ref	(Grupos <i>ab initio</i>)			(Grupos e parâmetros originais)		
			Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC-Campinas	UNIFAC-Ile	UNIFAC-Ild	UNIFAC-III
4-heptanona/ etanol/agua	25,5	19	X		6,35	1,93	2,23	8,04
1-hexanol/acetona /agua	30	108	X		3,46	2,23	4,97	3,77
1-heptanol/acetona/ agua	30	109	X		3,52	2,35	4,79	1,60
1-octanol/acetona/ agua	30	109	X		3,72	2,74	6,43	2,79
3-metil-1-butanol/1-propanol/agua	25	110	X		1,38	1,01	7,38	11,00
metilbutilcetona/1-butanol/agua	37,8	111	X		3,25	1,94	3,77	6,45
1-butanol/2-butanona/agua	15	112	X		5,45	6,33	10,16	14,31
1-butanol/2-butanona/agua	16	112	X		4,81	5,56	9,64	14,43
1-butanol/2-butanona/agua	17	112	X		4,51	5,85	9,84	14,35
1-butanol/2-butanona/agua	18	112	X		4,58	6,22	10,17	13,93
1-butanol/2-butanona/agua	19	112	X		4,08	5,65	9,75	14,10
1-butanol/2-butanona/agua	20	112	X		3,66	5,16	9,39	14,30
1-butanol/acetona/agua	25	113	X		2,80	3,41	10,91	13,65
diisobutilcetona/etanol/agua	25	106	X		6,44	5,11	3,51	12,24
diisobutilcetona/etanol/agua	50	106		X	7,06	9,76	4,91	14,21
4-metil-2-pentanona/etanol/agua	25	114		X	3,64	2,80	2,76	8,41
1-butanol/acetona/agua	20	115		X	4,53	3,02	9,99	15,05
2-butanona/ 2-butanol/ agua	60	116		X	9,47	6,11	9,97	2,83
2-butanona/2-butanol/agua	70	116		X	8,10	6,00	8,98	2,25
Desvio Global					5,82	5,29	8,33	10,71



Figuras 7.11. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema 1-butanol/acetona/água⁽¹¹³⁾ a 20°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III.

Na figura 7.1, pode ser observado que o modelo UNIFAC-Campinas predisse os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema 1-butanol/acetona/água a 25°C de forma consideravelmente melhor que o modelo UNIFAC-Ile. Nesta figura, pode ser observado também que os modelos UNIFAC-Ild e UNIFAC-III predizem, respectivamente, regiões de miscibilidade parcial muito maior e muito menor que o comportamento do sistema.

• Água/álcool/éster

Os parâmetros de interação de grupos H_2O/CH_nCOOCH_m , CH_n/CH_nCOOCH_m , $CH_n=CH_nCOOCH_m$ e CH_nOH/CH_nCOOCH_m para o modelo UNIFAC-Campinas foram estimados com a correlação dos dados de equilíbrio de 26 sistemas ternários do tipo água/álcool/aminoácido e, após a estimativa dos parâmetros, o modelo UNIFAC-Campinas foi utilizado para prever 25 outros sistemas do mesmo tipo. Todos os outros parâmetros necessários para o modelo na execução dos cálculos foram calculados em etapas anteriores. Na Tabela 7.6, são assinalados todos os sistemas que foram utilizados na estimativa de parâmetros e os sistemas que foram utilizados na predição com os modelos UNIFAC.

Tabela 7.9. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-IId, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/aromático e água/álcool/éster.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (°C)	Ref	(Grupos <i>ab initio</i>)			(Grupos e parâmetros originais)		
			Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC-Campinas	UNIFAC-Ile	UNIFAC-IId	UNIFAC-III
água/metanol/acetato de vinila	20		X		3,52	1,83	32,14	10,92
água/metanol / acetato de vinila	20		X		6,22	3,82	28,46	13,30
acetato de etila /metanol / água	0		X		4,70	2,43	3,49	8,86
acetato de etila /metanol / água	20		X		4,03	1,58	2,79	14,66
acetato de etila /metanol / água	70		X		4,26	5,31	3,62	10,06
água /metanol / propionato de etila	30		X		4,19	1,51	5,70	13,42
acetato de butila /metanol / água	30		X		2,90	1,79	4,72	12,91
butirato de etila /metanol / água	30		X		2,70	1,57	2,53	9,69
acetato de etila /etanol / água	0		X		4,52	6,27	7,99	12,89
acetato de etila /etanol / água	0		X		5,01	4,60	3,29	4,09
acetato de etila /etanol / água	20		X		3,86	3,18	5,26	6,44
acetato de etila /etanol / água	70		X		2,86	5,14	6,01	3,83

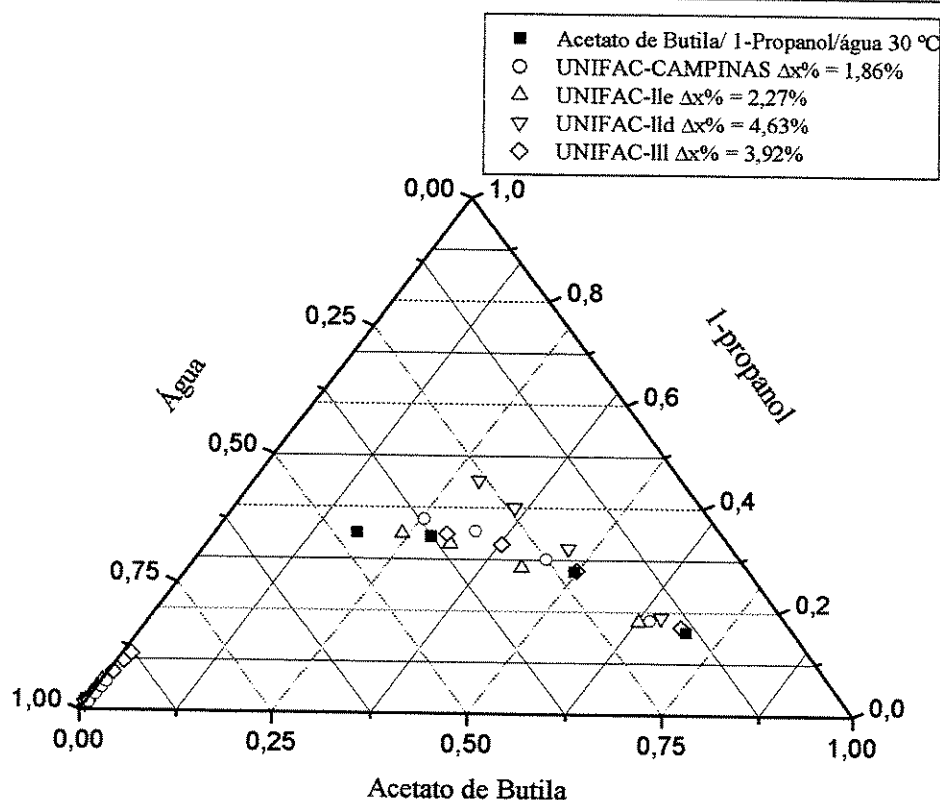
Tabela 7.9 (continuação). Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/aromático e água/álcool/éster.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (°C)	Ref	Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC-Campinas	UNIFAC-Ile	UNIFAC-Ild	UNIFAC-III
acetato de etila / etanol / água	40		X		3,91	2,48	5,76	5,34
acetato de etila / etanol / água	55		X		3,66	2,70	4,69	3,61
acetato de etila / etanol / água	70		X		3,45	3,90	4,93	3,12
propionato de etila / etanol / água	0		X		5,15	8,71	10,89	18,11
butirato de etila / etanol / água	0		X		5,53	8,68	12,53	21,19
3-metilbutirato de etila / etanol / água	25		X		5,11	3,94	10,70	17,16
acetato de etila / 1-propanol / água	20		X		4,87	5,14	10,67	6,93
acetato de propila / 1-propanol / água	20		X		3,42	2,25	8,94	5,30
acetato de propila / 1-propanol / água	35		X		2,60	1,81	9,06	4,41
acetato de propila / 1-propanol / água	30		X		2,90	2,41	9,53	4,47
acetato de propila / 1-propanol / água	50		X		2,30	2,01	8,34	2,39
acetato de propila / 1-propanol / água	65		X		1,90	2,38	8,30	1,65
acetato de propila / 1-propanol / água	80		X		2,09	3,39	8,45	1,75
propionato de etila / 1-propanol / água	30			X	2,23	2,06	9,42	3,90
acetato de etila / 1-propanol / água	0			X	4,18	4,57	9,00	10,46
acetato de butila / 1-propanol / água	30			X	2,19	2,66	5,71	4,00
butirato de etila / 1-propanol / água	30			X	1,86	2,43	4,63	3,92
propionato de propila / 1-propanol / água	20			X	1,87	2,27	7,97	6,55
acetato de pentila / 1-propanol / água	30			X	4,03	2,28	8,36	7,59
acetato de etila / 2-propanol / água	0			X	4,17	1,82	5,24	9,57
acetato de etila / 2-propanol / água	20			X	6,22	1,52	8,69	12,16
acetato de etila / 1-butanol / água	0			X	2,50	1,12	8,59	8,75
acetato de etila / 1-butanol / água	20			X	2,16	0,65	8,94	8,63
acetato de etila / 2-butanol / água	0			X	11,44	5,81	13,91	6,43
acetato de etila / 2-butanol / água	20			X	10,07	3,91	11,76	3,44
acetato de etila / 2-metil-1-propanol / água	0			X	5,38	7,93	9,06	20,03

Tabela 7.9 (continuação). Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/aromático e água/álcool/éster.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (°C)	Ref	Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC-Campinas	UNIFAC-Ile	UNIFAC-Ild	UNIFAC-III
acetato de etila / 2-metil-1-propanol / água	20			X	3,98	7,06	8,11	14,73
acetato de etila / tert-butanol / água	0			X	8,92	3,27	6,96	3,25
acetato de butila / 1-butanol / água	25			X	1,79	1,77	7,86	6,55
acetato de etila / etanol / água	30			X	3,98	2,32	5,12	5,68
acetato de pentila / etanol / água	25			X	7,26	3,91	9,56	15,14
1-butanol/acetato de isopropila/água	20			X	1,44	4,79	5,92	10,57
1-butanol/acetato de isopropila/água	40			X	1,50	2,74	6,68	5,55
acetato de etila / metanol / água	30			X	4,79	3,78	4,69	18,18
acetato de butila / 1-butanol / água	20			X	1,48	1,87	3,57	2,97
acetato de butila / 1-butanol / água	30			X	1,13	1,50	3,59	2,36
acetato de butila / 1-butanol / água	40			X	1,00	1,46	3,70	2,08
acetato de etila / metanol / água	68,4			X	2,24	5,47	4,04	7,86
acetato de etila / etanol / água	70,3			X	3,60	5,92	6,27	3,24
Desvio Global					4,48	3,88	10,48	9,95

Na figura 7.12, pode ser observado que o comportamento dos dados preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile e UNIFAC-III são muito semelhantes. Nesta figura, pode ser observado que dados preditos pelo modelo UNIFAC-Ild apresentaram desvios baixos entretanto este valores tiveram um pequeno acréscimo na região próxima ao ponto crítico.



Figuras 7.12. Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema acetato de butila/1-propanol/água a 20°C e valores preditos pelos modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-IId e UNIFAC-III.

• Água/álcool/aminoácido

Os parâmetros de interação de grupos $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH})\text{COOH}$, $\text{CH}_n/\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_n/\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH})\text{COOH}$, $\text{CH}_n\text{OH}/\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ e $\text{CH}_n\text{OH}/\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH})\text{COOH}$ para o modelo UNIFAC-Campinas foram estimados usando dos dados de equilíbrio de 6 sistemas ternários e 6 sistemas quaternários do tipo água/álcool/aminoácido e, após a estimativa dos parâmetros, o modelo UNIFAC-Campinas foi utilizado para predizer 11 outros sistemas do mesmo tipo. Todos os outros parâmetros necessários para o modelo na execução dos cálculos foram calculados em etapas anteriores. Na Tabela 7.10, são assinalados todos os sistemas que foram

utilizados na estimativa de parâmetros e os sistemas que foram utilizados na predição com os modelos UNIFAC.

Tabela 7.10. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/aminoácido.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp (°C)	Ref	Estimativa de parâmetros	Predição de dados	UNIFAC Campinas	UNIFAC -Ile	UNIFAC- Ild	UNIFAC- III
1-butanol/água/glicina	25	117	X		1,19	1,03	6,12	19,76
1-butanol/etanol/água/glicina	25	117	X		1,02	0,87	6,41	16,58
1-butanoletanol/água/glicina	25	117	X		1,08	0,48	7,09	14,85
1-butanol/etanol/água/glicina	25	117	X		1,23	0,89	7,51	13,24
1-butanol/etanol/água/glicina	25	117	X		1,67	1,53	8,43	10,90
1-butanol/etanol/água/glicina	25	117	X		2,09	3,57	11,53	8,66
1-butanol/etanol/água/glicina	25	117	X		2,16	3,62	10,98	8,10
água/1-butanol/ glicina	25	118	X		1,19	1,03	6,12	19,76
água / 1-butanol/ glicina	25	este trabalho		X	1,64	1,48	7,59	17,58
água /1-butanol/ glicina /	40	este trabalho		X	1,80	1,72	4,71	17,36
água / 2-butanol/ glicina /	40	este trabalho		X	9,17	3,56	7,28	17,64
água / isobutanol/ glicina	40	este trabalho		X	14,22	5,38	3,18	22,10
água/1-propanol/glicina	35	este trabalho		X	4,02	5,78	11,70	7,30

Tabela 7.10. Desvios médios entre as composições experimentais e as obtidas com a utilização do modelo UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild, UNIFAC-III para os sistemas do tipo água/álcool/aminoácido.

Sistemas	Características		Desvios (Δx %)			Predição		
	Temp. (°C)	Ref	(Grupos <i>ab initio</i>)		UNIFAC Campinas	(Grupos e parâmetros originais)		
			Estimativa de parâmetros	Predição de dados		UNIFAC- Ile	UNIFAC- Ild	UNIFAC- III
água/1-propanol/glicina	45	este trabalho		X	4,20	4,67	12,95	8,96
água/1-butanol/ alanine	25	117	X		1,69	2,00	7,08	19,10
água/1-butanol/ alanina	40	este trabalho	X		2,28	3,82	4,59	17,30
água/2-butanol/ alanina	40	este trabalho	X		13,20	5,45	11,99	6,26
água/isobutanol/ alanina	40	este trabalho	X		12,63	6,58	2,11	20,44
água / 1-butanol/ leucina	40	este trabalho		X	1,36	2,06	8,13	9,40
água/2-butanol/ leucina	40	este trabalho		X	16,80	8,43	16,49	1,44
água/isobutanol/leucina	40	este trabalho		X	16,18	5,23	5,42	12,59
água/2-butanol/norvalina	40	este trabalho		X	3,40	12,06	3,91	25,06
água/isobutanol/norvalina	40	este trabalho		X	15,61	7,53	2,60	16,97
Desvio Global					7,52	4,65	8,46	15,47

Na tabela 7.10 pode ser observado que os dados preditos pelo modelo UNIFAC-Campinas pelo foram de 7,52% e dos modelos UNIFAC-Ild e UNIFAC-III foram de 8,46% e 15,47%, respectivamente. Nesta tabela não são apresentadas predições para o modelo UNIFAC-Ile, pois não há grupos publicados para a representar moléculas de aminoácidos.

Os parâmetros de interação entre os grupos *ab-initio* para o modelo UNIFAC-Campinas estimados neste trabalho são apresentados na Tabela 7.11.

Tabela 7. 11. Parâmetros de interação de grupo para o modelo UNIFAC-Campinas.

Grupo i	Grupo j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	c_{ij}	c_{ji}
H ₂ O	CH _n	1169,4	-1934,4	-4,5653	19,932	0,73090E-02	-0,34104E-01
H ₂ O	cCH _n	7625,7	-33,997	-16,604	-20,658	-0,23364E-01	0,12480
H ₂ O	CH _n =	1029,5	-2120,7	-56,254	25,084	0,19300	-0,22230E-02
H ₂ O	aCH	2811,8	6138,9	-6,0945	35,810	-0,97620E-03	-0,92797E-01
H ₂ O	CH _n OH	-1020,1	5814,2	4,3037	-28,887	-0,99121E-03	0,36095E-01
H ₂ O	ACOH	-178,78	-2610,3	-1,3520	-41,280	-0,12661E-01	0,18290
H ₂ O	HCOOH	-7883,0	-12,397	47,029	23,358	-0,73233E-01	-0,15832E-01
H ₂ O	CH _n COOH	-4350,9	-72,893	26,022	7,1580	-0,39781E-01	0,40233E-01
H ₂ O	C=O	-2672,6	8255,7	11,490	-23,204	-0,69723E-02	-0,26285E-02
H ₂ O	CH _n COOCH	28,246	-2129,3	1,1693	2,2628	-0,23691E-02	0,39814E-01
H ₂ O	CH _n OCH _m	-1,0013	9897,8	0,81952	-171,20	0,41193E-02	0,54024
H ₂ O	NH ₂ CH _n COOH	-0,51813	18,483	0,12449	2,0448	-0,75366E-03	0,70550E-03
H ₂ O	NH ₂ CH _m (CH) _n COOH	0,38301	-717,70	0,12291E-01	0,22516E-02	0,46194E-01	0,10765E-02
CH _n	cCH _n	4379,6	4178,7	11,724	-3,3901	-0,62981E-02	-0,40924E-01
CH _n	CH _n OH	805,23	902,74	-0,23815	-5,6817	-0,11921E-02	0,88301E-02
CH _n	aCH	379,04	-6887,3	-0,18051	41,112	0,15688E-03	-0,61902E-01
CH _n	aCOH	2307,8	8604,6	-1,7022	3,2692	-0,33824E-01	-0,11183
CH _n	CH _n =	4232,3	-289,54	10,740	-4,1439	-0,13678E-01	0,13414E-01
CH _n	CH _n COOH	-26,532	-593,96	-1,7773	0,92776	0,65015E-02	0,73357E-02
CH _n	CH _n OCH _m	8899,8	-284,86	-0,81792E-01	3,6539	0,99676E-03	-0,90825E-02
CH _n	C=O	-606,56	417,99	0,19424E-02	-0,96883	0,12203E-01	0,57612E-01
CH _n	CH _n COOCH	1192,6	-313,44	-2,6367	-1,4168	-0,34698E-02	0,97542E-02
CH _n	NH ₂ CH _n CO	7232,7	8387,5	-0,42470E-07	0,86900E-04	-0,49975E-02	0,60465E-02

Tabela 7. 11 (continuação). Parâmetros de interação de grupo para o modelo UNIFAC-Campinas.

Grupo i	Grupo j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	c_{ij}	c_{ji}
CH _n	NH ₂ CH(CH	2696,3	2863,5	0,85830E-02	0,44513E-02	0,62251E-01	0,10192E-03
CH _n =	CH _n OH	2802,5	-3248,9	21,816	94,751	-0,19467E-02	-0,24983
CH _n =	CH _n COOCH	1084,7	-1157,3	-4,6667	-29,978	-0,22592E-03	0,16633
aCH	CH _n OH	1943,9	-862,60	-1,7357	9,9997	-0,77725E-02	-0,21141E-01
CH _n OH	cCH _n	-575,14	3545,5	3,4740	-8,2602	-0,50878E-02	-0,50593E-02
CH _n OH	CH _n OCH _m	267,96	-1853,1	-2,2885	-2,6036	0,75645E-02	0,39042E-01
CH _n OH	C=O	6371,7	-6205,4	-4,1556	166,79	0,34422E-01	-0,39569
CH _n OH	CH _n COOCH _m	2646,7	-2554,9	13,781	13,460	-0,56513E-01	-0,16413E-01
CH _n OH	NH ₂ CH ₂ COOH	7232,0	134,97	-0,17574E-3	0,12284E-02	0,84486E-03	0,16697E-02
CH _n OH	NH ₂ CH _n (CH)COOH	1193,4	-931,62	0,66686E-01	0,46845E-03	0,24938E-03	0,17526E-01
aCOH	aCH	5756,6	288,91	81,322	-14,757	-0,25331	0,33979E-01
CH _n COOH	aCH	-524,49	-19,212	4,1930	0,56267	-0,63585E-02	-0,25294E-03
CH _n COOH	cCH ₂	273,91	905,98	-0,85053E-01	-1,4742	0,46510E-03	-0,22854E-02

Na Tabela 7.12, é feita uma comparação entre os resultados globais dos desvios das composições obtidos com os modelos UNIFAC-Campinas, UNIFAC-Ile, UNIFAC-Ild e UNIFAC-III apresentados anteriormente. Nesta tabela pode ser constatado que capacidade representação dos dados de equilíbrio líquido-líquido fornecida pelos modelos UNIFAC-Campinas e UNIFAC-Ile são, de um modelo geral, muito semelhantes entre si. Pode ser observado também que os modelos UNIFAC-Ild e UNIFAC-III fornecem predições bastante ruins dos dados de equilíbrio, sendo que os valores médios dos desvios médios globais dos diversos sistemas sob estudo foram de 8,31 e 10,91% para os modelos UNIFAC-Ild e UNIFAC-III, respectivamente.

Tabela 7.12. Comparação entre os modelos UNIFAC

Sistemas	UNIFAC- Campinas	UNIFAC- Ile	UNIFAC- Ild	UNIFAC- III
álcool/álcool/hidrocarboneto, álcool/álcool/hidrocarboneto e álcool/hidrocarboneto/hidrocarboneto	5,06	7,38	13,80	11,23
Água/álcool/álcool e Água/álcool/alcano	4,98	3,38	9,34	12,31
Água/álcool/alcano	5,68	3,21	6,34	11,73
Água/álcool/aromático e água/aromático/alcano	5,52	4,59	6,29	17,94
Água/aromático/fenol	2,86	6,76	5,40	5,39
Água/ácido/aromático e água/ácido/alcano	4,89	8,00	8,03	7,74
Água/álcool/éter	5,12	3,60	6,80	11,21
Água/álcool/cetona	5,82	5,29	8,33	10,71
Água/álcool/éster	4,48	3,88	10,48	9,95
Valor médio	4,93	5,12	8,31	10,91

Na Tabela 7.12, não foram incluídos os dados dos desvios para os sistemas com aminoácido devido ao fato de que não há grupos e parâmetros publicados para compor a moléculas de aminoácido utilizando todos os modelos expostos. Entretanto, pode ser observado neste trabalho que o modelo UNIFAC-Campinas é capaz de representar os dados de equilíbrio de forma ligeiramente melhor ($\Delta x\% = 7,52$) que o modelo UNIFAC –Ild cujo desvio era de 8,46%.

Tabela 7.13. Referência bibliográficas dos sistemas utilizados no banco de dados.

n.	Referência
1	RADICE, F.C.; KNICKLE, H.N. J. Chem. Eng. Data. 20(4); p. 371-372, 1975.
2	KOGAN, V.B.; DEIZENROT, I. V. <i>et al</i> , Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 48, p. 2757, 1975.
3	KOGAN, V.B; <i>et al</i> . Zh. Prikl. Khim. 29, p.1387, 1956.
4	TAGLIAVINI, G.; ARICH, G. Ricerca Sci , 28, 1902, 1958.
5	HIGASHIUCHI H, SAKURAGI Y, ARAI Y, <i>et al</i> . Fluid Phase Equilibria 58 (1-2): 147-157,1990
6	WITTRIG T.S., Thesis Illinois 1977
7	NAGATA I. Thermochimica Acta. 127, p. 337-346, 1988
8	ALESSI, P.; FERMIGLIA, M. KIKIC, I. J. Chem. Eng. Data. 34(2); p. 236-240, 1989.
9	TAKEUCHI S., NITTA T., KATAYAMA T., J.Chem.Eng.Jpn. 8, p.248, 1975.
10	NAGATA I, OHTA T., J. Chem. Eng. Data. 28(2); p.256-259, 1983.
11	NAGATA I., Fluid Phase Equilibria 18, p.83, 1984.
12	NAGATA I., J.Chem.Thermodyn. 16, p. 737, 1984.
13	NAGATA I., Fluid Phase Equilibria 65, p. 239, 1991.
14	HIGASHIUCHI, H. <i>et al</i> ; Fluid Phase Equilibria 36, p. 35, 1987.
15	ALESSI P., FERMEGLIA M., KIKIC I. J. Chem. Eng. Data ;; 34(2); p. 236-240, 1989.
16	SUGI H., KATAYAMA T., J.Chem.Eng.Jpn. 10, p. 400, 1977.
17	STEPHENSON R., STUART J., TABAK M. J. Chem. Eng. Data 29(3); p. 287-290, 1984
18	MARONGIU B, FERINO I, MONACI R, SOLINAS V, TORRAZZA S J.of Molecular Liquids 28, p. 229, 1984.
19	OTHMER D.F., WHITE R.E., TRUEGER E., Ind. Eng. Chem. 33(10); p. 1240-1248, 1941.
20	PROCHAZKA O., SUSHKA J., PICK J., Collect.Czech.Chem.Comm. 40, p. 781, 1975.
21	GOMIS-YAGÜES, V.; RUÍZ-BÉVIA, F.; RAMOS-NOFUENTES, M.; FERNANDES-TORRES, M.J. Fluid Phase Equilibira , v. 149, p. 139-145, 1998.
22	SANTOS, G. R., D'ÁVILA, S. G., AZNAR, M. Brazilian Journal of Chemical Engineering. v.17, n.04-07, p.721 - 734, 2000.

Tabela 7.13. (cont.) Referência bibliográficas dos sistemas utilizados no banco de dados.

n.	Referência
23	BAER J., Thesis Leipzig 1974
24	MORIYOSHI T., UOSAKI Y., TAKAHASHI K., YAMAKAWA T., J.Chem.Thermodyn. 23, p. 37, 1991.
25	PLACKOVD., Fluid Phase Equilibria 57, p. 327, 1990.
26	PLACKOVD., Fluid Phase Equilibria 71, p. 189, 1992.
27	ARDA N., SAYAR A.A., Fluid Phase Equilibria 73, p. 129, 1992.
28	VOROBEOVA A.I., KARAPETYANTS M.K., Russ.J.Phys.Chem. 41, p. 602, 1967.
29	VOROBEOVA A.I., KARAPETYANTS M.KH., Zh.Fiz.Khim. 41, p. 1144, 1967.
30	RUIZ F., PRATS D., GOMIS V., J. Chem. Eng. Data 29(2), p. 147-151, 1984.
31	RUIZ B.F., PRATS R.D., GOMIS Y.V., An.Quim.Ser.A. 83(3), p. 393, 1986.
32	GALAN C., MARTINEZ MORENO J.M. ET AL., An.Quim.Ser.A. 85(2), 273, 1989.
33	LESTOVA T.M., OGORODNIKOV S.K., MOROZOVA V.I., Zh.Prikl.Khim. 39, p. 2134, 1966.
34	BLAZHIN YU.M., ET AL., Zh.Prikl.Khim. (Leningrad) 47, p. 1103, 1974.
35	LEE Y.Y., LEE Y.W., HONG W.H., LEE H., J. Chem. Eng. Data 33(3), p.258-260, 1988.
36	STEPHENSON R.M. J. Chem. Eng. Data 37(1), p.80-95, 1992.
37	LETCHER T.M., SISWANA P.M., Fluid Phase Equilibria 74, p. 203, 1992.
38	PLENKINA R.M., KUZYAKINA N.V., MARKINA I.A. Khim.Prom. (Moscow) 7, p.20, 1989.
39	IWAI Y., NISHIMURA Y., ET AL., Fluid Phase Equilibria 25, p. 107, 1986.
40	RICNA K., MATOUS J., NOVAK J.P., ET AL., Collect.Czech.Chem.Comm. 54, p. 581, 1989.
41	LIEHR C., Diplomarbeit Dortmund (1987)
42	CHERNOGLAZOVA F.S. SIMULIN YU.N. Zh.Fiz.Khim. 50, p. 809, 1976.
43	ARICH G., KIKIC I., ALESSI P., Chem.Eng.Sci. 30, p. 187, 1975.
44	ROSS S., PATTERSON R.E. J. Chem. Eng. Data 24(2), p. 111-115, 1979.
45	NIKURASHINA N.I., ILIN K.K., Zh.Obshch.Khim. 42, p. 1657, 1972.
46	NIKURASHINA N.I., SINEGUBOVA S.I., Zh.Obshch.Khim. 43, p. 2100, 1973.

Tabela 7.13. (cont.) Referência bibliográficas dos sistemas utilizados no banco de dados.

n.	Referência
47	UDOVENKO V.V., MAZANKO T.F., Zh.Fiz.Khim. 37, p. 2324, 1963.
48	MERTSLIN R.V., KAMAEVSKAYA L.A., NIKURASHINA N.I., Zh.Fiz.Khim. 40, p. 2539, 1966.
49	UDOVENKO V.V., MAZANKO T.F., Zh.Fiz.Khim. 37, p. 1151, 1963.
50	UDOVENKO V.V., MAZANKO T.F., Zh.Fiz.Khim. 38, p. 2984, 1964.
51	MORACHEVSKII A.G., LEGOCHKINA L.A., Zh.Prikl.Khim. 38, p. 1789, 1965.
52	UDOVENKO V.V., MAZANKO T.F., Zh.Fiz.Khim. 41, p. 395, 1967.
53	DAVIS J.R., EVANS L.R., J. Chem. Eng. Data. 5(4), p. 401-402, 1960.
54	EVANS L.R., JENG-SHYONG LIN J. Chem. Eng. Data. 13(1), p. 14-16, 1968.
55	TAGLIAVINI G., ARICH G. Ricerca Sci. 12, p. 2557, 1958.
56	MORACHEVSKII A.G., BELOUSOV V.P., VESTN.LENINGR.UNIV., Fiz.Khim. 13(4), p. 117, 1958.
57	PRUTTON C.F., WALSH T.J., DESAI A.M., Ind. Eng. Chem. 42(6), p.1210-1217, 1950.
58	DENZLER C.G., J. Phys. Chem. 49(4), p. 358-365, 1945.
59	MCCANTS J.F., JONES J.H., HOPSON W.H., Ind. Eng. Chem. 45(2), p. 454-456, 1953.
60	BAKER E.M., J. Phys. Chem. 59(11), p. 1182-1183, 1955.
61	WASHBURN E.R., STRANDSKOV C.V J. Phys. Chem. 48(5), p. 241-245, 1944.
62	ALBERTY R.A., WASHBURN E.R., J. Phys. Chem. 49(1), p. 4-8, 1945.
63	MASON L.S., WASHBURN E.R. 59(10), p. 2076-2077, 1937.
64	OLSEN A.L., WASHBURN E.R., J. Am. Chem. Soc. 57(2), p. 303-305, 1935.
65	WASHBURN R.E., BEGUIN A.E., BECKORD O.C. J. Am. Chem. Soc. 61(7), p. 1694-1695, 1939.
66	POP A., WEISS G., VANYOLOS A., STUD.UNIV.BABES-BOLYAI.CLUJ, Ser.Chem. 2, p. 49, 1967.
67	PRUTTON C.F., WALSH T.J., DESAI A.M., Ind. Eng. Chem. 42(6)p. 1210-1217, 1950.
68	GONZALES J.R., MACEDO E.A., SOARES M.E., MEDINA A.G. Fluid Phase Equilibria 26(3), p. 289-302, 1986

Tabela 7.13. (cont.) Referência bibliográficas dos sistemas utilizados no banco de dados.

n.	Referência
69	HIRATA M., FUJITA S., Chem.Eng.Jap. 21, p. 201, 1957.
70	HILL A.E., MALISOFF W.M. J. Am. Chem. Soc. 48(4), p. 918-927, 1926.
71	CAMPBELL A.N., CAMPBELL J.R. J. Am. Chem. Soc. 59(12), p. 2481-2488, 1937.
72	CAMPBELL A.N. The System Aniline-Phenol-Water J. Am. Chem. Soc. 67(6), p. 981-987, 1945.
73	UDOVENKO V.V., ALEKSANDROVA L.P., Zh.Fiz.Khim. 37, p. 52, 1963.
74	WADDELL J., J.Phys.Chem. 2(1898)233
75	HAND D.B., J.Phys.Chem. 34, p. 1961, 1930.
76	GARNER F.H., ELLIS S.R.M., ROY U.N.G., Chem.Eng.Sci. 2, p. 14, 1953.
77	JODRA L.G., OTERO J.L., SOLE J., An.Real.Soc.Espan.De Fis.Y Quim. 51B, p. 741, 1955.
78	TAGLIAVINI G., ARICH G., BIANCANI M., Ann.Chim.(ROME) 45, p. 292, 1955.
79	PRINCE R.G.H., HUNTER T.G., Chem.Eng.Sci. 6, p. 245, 1957.
80	FUSE K., IGUCHI A., Kagaku Kogaku 35, p. 107, 1971.
81	WOODMAN R.M., J.Phys.Chem. 30, p. 1283, 1926.
82	RIUS MIRO A., OTERO DE LA GRANADA J.L., An.Real.Soc.Espan.de Fis.y Quim. 48B, p. 569 1952.
83	DAKSHINAMURTY P., SUBRAHMANYAM V., NARSIMHA RAO M., J.Appl.Chem.Biotechnol. 23, p. 323, 1973.
84	GOTO S., MATSUBARA M., WASHINO K., Kagaku Kogaku 38, p. 869, 1974.
85	BIANCANI M., DE FILIPPO D., Gazz.Chim.Ital. 88, p. 1202, 1958.
86	IGUCHI A., FUSE K., Kagaku Kogaku. 36, p. 439, 1972.
87	RAJA RAO M., VENKATA RAO C., J.Appl.Chem. 6, p. 269, 1956.
88	SALEM A.B., J.Chem.Eng.Jpn. 12(1979)236
89	FERMEGLIA M., NONINO C., KIKIC I., ALESSI P., Univ.Studi Trieste,Fac.Ing.,Ist.Chim.Appl.,Pubbl. 5, p. 1, 1980.
90	ALESSI P., KIKIC I., FERMEGLIA M., NONINO C., Fluid Phase Equilibria. 18, p. 93, 1984.

Tabela 7.13. (cont.o) Referência bibliográficas dos sistemas utilizados no banco de dados.

n.	Referência
91	SOARES M.E., MEDINA A.G., BAILES P.J., Fluid Phase Equilibria 15, p. 91, 1983.
92	CHUBAROV G.A., DANOV S.M., CHUGUNOV M.A., BALASHOV., Zh.Prikl.Khim. (Leningrad) 61, p. 2164, 1988.
93	RATKOVICS F., PALAGYI-FENYES B., ET AL., J.Chem.Thermodyn. 23, p. 859, 1991.
94	KRISHNAMURTY V.V.G., VENKATA RAO C., Trans.Indian Inst.Chem.Engrs. 8, p. 52, 1955.
95	OTHMER D.F., SERRANO J., Ind.Eng.Chem. 41, p. 1030, 1949.
96	FUSE K., IGUCHI A., KAGAKU KOGAKU 34, p. 1226, 1970.
97	KOVALEVA A.G., Ukr.Khim.Zh. 35, p. 1137, 1969.
98	RAJA RAO M., VENKATA RAO C., J.Appl.Chem. 7, p. 659, 1957.
99	IGUCHI A., FUSE K., Kagaku Kogaku 36, p. 320, 1972.
100	BONNER W.D., J.Phys.Chem. 14, p. 738, 1910.
101	HORIBA S., KYOTO IMP.UNIV..MEM. Coll.Sci.Eng. 3, p. 63, 1911.
102	BORISOVA I.A., VATSKOVA V.G., GORBUNOV A.I., SOKOLOV N.M., Zh.Fiz.Khim. 52, p. 1563 1978.
103	FRERE F.J., Ind.Eng.Chem. 41, p. 2365, 1949.
104	SMIRNOVA N.A., MORACHEVSKII A.G., Zh.Prikl.Khim. 36, p. 2391, 1963.
105	LETCHER T.M.,SEWRY J.D.,NARAN D., Fluid Phase Equilibria 49, p. 187, 1989.
106	MORIYOSHI T., UOSAKA Y., SAKAMOTO T., HAYASHI Y., J.Chem.Thermodyn. 21, p. 219, 1989.
107	HORIBA S., KYOTO IMP.UNIV..MEM.COLL. Sci.Eng. vol.3.n.3, p. 63, 1911.
108	VENKATARATNAM A., JAGANNADHA RAO R., VENKATA RAO C., J.Sci.Ind.Research 17B, p. 108, 1958.
109	SOMASUNDARA RAO K., RAMANA RAO M.V., VENKATA RAO C., J.Sci.Ind.Research 20B, p. 283, 1961.
110	COULL J., HOPE H.B., J.Phys.Chem. 39, p. 967, 1935
111	JONES J.H., MCCANTS J.F., Ind.Eng.Chem. 46, p. 1956, 1954.

Tabela 7.13. (cont.) Referência bibliográficas dos sistemas utilizados no banco de dados.

n.	Referência
112	RUIZ F., GALAN M.I., PRATS D., ANCHETTA A.M., <i>J.Chem.Eng.Data</i> 29, p. 143, 1984.
113	RUIZ F., PRATS D., Fluid Phase Equilibria 10, p. 95, 1983.
114	SOLIMO H.N., J.Chem.Eng.Data 34, p. 176, 1989.
115	POTTKE L., BIEDERMANN W., MARTIN S., Chem.-Ing.-Tech. 60, p. 633, 1988.
116	ALTSYBEEVA A.I., MORACHEVSKII A.G., Zh.Fiz.Khim. 38, p. 1574, 1964.
117	van BERLO. M et al. Ind. Eng. Chem. Res. v. 36, p. 2474-2482, 1997.
118	GUDE. M. T et al. Ind. Eng. Chem. Res. 35, p. 4700-4712, 1996.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi proposto um novo modelo UNIFAC para a predição de dados de equilíbrio líquido-líquido. O modelo é constituído por uma nova forma para o termo combinatorial, eliminando a correção de Staverman-Guggenheim, e um termo residual semelhante à estrutura da equação utilizada no modelo UNIFAC-Dortmund. Os grupos utilizados no modelo de forma criteriosa com base em cálculos quânticos *ab initio* (grupos-*ab initio*) seguindo a metodologia proposta por Wu e Sandler (1991a).

Para a determinação dos grupos, foram analisadas 70 moléculas de diferentes tipos de compostos (alcanos, alcenos, alcinos, álcoois, éteres, ésteres, cetonas, aldeídos, aromáticos, ácidos e aminoácidos). Dezesesseis grupos funcionais principais utilizando métodos *ab initio* da mecânica quântica foram usados neste trabalho. Dentre estes 16 grupos *ab initio*, verificou-se que 10 grupos determinados por Wu e Sandler (1991a) atendiam plenamente aos critérios de neutralidade adotados na metodologia, 3 grupos foram reformulados e 3 grupos *ab initio* novos foram propostos.

Os parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k) dos novos grupos foram calculados como a relação entre volume molecular do grupo e o volume molecular do metileno e área superficial do grupo e a área superficial do metileno, respectivamente.

O volume molecular e área superficial foram calculados usando métodos de solvatação em meio contínuo polarizável (PCM) utilizando o software de Química Quântica GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) (SCHMIDT *et al.*, 1993) utilizando RHF/6-31G e ciclohexano como solvente. As geometrias das moléculas utilizadas nos cálculos PCM foram previamente otimizadas utilizando o software Gaussian 98 (Frisch, *et al.*, 2001), usando HF/3-21G*.

Para avaliar a capacidade do modelo termodinâmico em descrever o comportamento de sistemas em equilíbrio, foram analisados 320 sistemas (binários, ternários e quaternários) obtidos do *Dortmund Data Bank*. Além disso, neste trabalho,

foram coletados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários 1-butanol/água/aminoácido (glicina, DL-alanina, L-leucina), 2-butanol/água/aminoácido (glicina, DL-alanina, L-leucina, DL-norvalina), isobutanol/água/aminoácido (glicina, DL-alanina, L-leucina, DL-norvalina) medidos a 40 °C e 1-propanol/água/glicina medidos a 35 °C e 45 °C, com o intuito de contribuir para a formação de um banco de dados com sistemas contendo tais biomoléculas.

Foram estimados parâmetros de interação binária (a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} , c_{ij} , c_{ji}) de 16 grupos *ab initio* para os modelos UNIFAC-Campinas, utilizando 320 sistemas, sendo estes binários, ternários e quaternários. Estes mesmos 320 sistemas foram preditos nos modelos UNIFAC-Ile, UNIFAC-Dortmund, UNIFAC-Lyngby utilizando os parâmetros originais de cada modelo.

Os modelos UNIFAC-Campinas e UNIFAC-Ile demonstraram melhor aptidão em descrever os dados de equilíbrio líquido-líquido analisados que os modelos UNIFAC-Dortmund e UNIFAC-Lyngby.

Verificou-se que o modelo UNIFAC-Campinas foi capaz de descrever, em alguns casos, os dados de equilíbrio de forma mais adequada que o modelo UNIFAC-Ile.

De uma forma global, pôde ser observado que os modelos UNIFAC-Campinas e UNIFAC-Ile descreveram os dados de equilíbrio com desvios na composição na mesma ordem de grandeza. Estes desvios foram de 4,93% e 5,12%, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABED, Y.; GABAS, N.; DELIA, M.L.; BOUNAHMIDI, T. Measurements of Liquid-Solid Phase Equilibrium in Ternary Systems of Water-Sucrose-Glucose and Water-Sucrose-Fructose, and Predictions with UNIFAC, **Fluid Phase Equilibria**, v. 73, p. 175-184, 1992.

ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems, **AIChE J.**, v. 21, p. 116-128, 1975.

ACHARD, C.; DUSSAP, C.G.; GROS, J.B. Representation of vapour-liquid equilibria in water-alcohol-electrolyte mixtures with a modified UNIFAC group-contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 98, p. 71-89, 1994.

ALESSI, P.; KIKIC, I.; FREDENSLUND, A.A.; RASMUSSEN, P. UNIFAC and Infinite Dilution Activity Coefficients, **Can. J. Chem. Eng.**, v. 60, p. 300-304, 1982.

ALI, S.H.; AL-MUTAIRI, F.S.; FAHIM, M.A. Solubility of polycyclic aromatics in binary solvent mixtures using activity coefficient models **Fluid Phase Equilibria**, v. 230 (1-2), p. 176-183, 2005.

ANDERSEN, P.M.; BRIGNOLE, E.A.; FREDENSLUND, A.A. A Multiple Purpose Phase Equilibrium Package for Separation Process Simulation and Design. In: INT. CONF. COMP. CHEM. ENG., Cambridge, 1985.

ANTUNES, C.; TASSIOS, D.P. Modified UNIFAC Model for the Prediction of Henry's Constants, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 22, p. 457-462, 1983.

AZNAR, M., MATTEDI, S.; TAVARES, F.W.; Castier, M.; Silva Telles, A. A Review of Group Contribution Methods for the Prediction of Phase Equilibria, **Lat. Am. Applied Res.** v. 27, p. 1-24, 1997.

AZNAR, M.; STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S.G. Liquid-Liquid Equilibria: A Comparison Between Original and Modified UNIFAC, **Lat. Am. Applied Res.**, v. 28, p. 135-138, 1998.

BADER, R.F. W.; CARROLL, M. T. CHEESEMAN, J. R.; CHANG, C. J. *Am. Chem. SOC.* V. 109, p. 7968-7979, 1987.

BASTOS, J.C., SOARES, M.E.; MEDINA, G. Infinite Dilution Activity Coefficients Predicted by UNIFAC Group Contribution, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.27, p. 1269-1277, 1988.

BRAGG, W. L. *Phil. Mag.* 1920, 40, 169.

BOHINSKI, R.C. **Modern Concepts in Biochemistry.** 5th. New Jersey, Prentice Hall. 1987.

BONDI, A., **Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases**, New York, Wiley, (1968).

BORGES, E.D. **Introdução à química computacional.** Apostila de treinamento – CENAPAD. Abril, 2003.

BUNGE, A. V. **Introdução à química quântica**. São Paulo, Ed Edgard Blücher, 1977.

CARTA, R. **J. Chem. Thermodyn.** 1998, 30, p. 379-387.

CARTA, R.; TOLA, G. Solubilities of L-Cystine, L-Tyrosine, L-leucine and Glycine in Aqueous Solutions at various pHs and NaCl concentrations. **J. Chem. Eng. Data**, 41, (3), 414-417, 1996.

CATTÉ, M.; ACHARD, C.; DUSSAP, C.G.; GROS, J.B. Prediction of Gas Solubilities in Pure and Mixed Solvents Using a Group Contribution Method, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 2193-2198, 1992.

CHEN, J.; LI, Z.; LU, J.; LI, Y. The Predictive Capability of the UNIFAC Equation for the Calculation of Liquid-Liquid Equilibria with Chemical Reactions in Tributyl Phosphate Extraction Systems for Nitric Acid and Uranyl Nitrate, **Fluid Phase Equil.**, v.81, p. 1-15, 1992.

CHEN, P.C.; TANG, M.; CHEN, Y.P. Calculations of the Solubilities of Solids in Supercritical Fluids Using the Peng-Robinson Equation of State and a Modified Mixing Model, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 332-339, 1995.

CONNOLLY, M. L., Solvent-Accessible Surfaces of Proteins and Nucleic Acids, **Science**, 221, p. 709, 1983.

COLOMBO, F.; CORL, L.; DALLORO, L.; DELOGU, P. Equilibrium Constant for the Methyl tert-Butyl Ether Liquid-Phase Synthesis by use of UNIFAC, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v.22, p. 219-223, 1983.

CURRIER, R.P.; O'CONNELL, J.P. An Analysis of the Solution of Groups Method for Component Activity Coefficients. **Fluid Phase Equil.**, v. 33, p. 245-265, 1987.

CUSTÓDIO, R.; MORGON, N. H. **Tópicos de química quântica**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química Disponível em: <http://www.chemkeys.com/bra/md/tdqq_4/fdboav_7/fdboav_7.htm>, acesso em 05/2003.

DERR, E. L.; C.H. DEAL, Analytical Solution of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters, **Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.**, v. 32 , p. 44-51, 1969.

DONOHUE MD, PRAUSNITZ JM Combinatorial entropy of mixing molecules that differ in size and shape - simple approximation for binary and multicomponent mixtures. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* 53 (11): 1586-1592, 1975.

ELBRO, H.S., FREDENSLUND, Aa.; RASMUSSEN, P. A New Simple Equation for the Prediction of Solvent Activities in Polymer Solutions, **Macromolecules**, v. 23, p. 4707-4714, 1990.

EYAL, A.M.; BRESSLER, E. **Biotechnol. Bioeng.** 1993, 41, p. 287-295.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, Æ. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods**. 2ª edition. Gaussian, Inc.

FREDENSLUND, Aa., JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Solutions, **AIChE J.**, v.21, p. 1086-1099, 1975.

FREDENSLUND, Aa., GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC**, Elsevier, Amsterdamm. 1977a.

FREDENSLUND, Aa., GMEHLING, J.; MICHELSEN, M.L.; RASMUSSEN, P.; PRAUSNITZ, J.M. Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 16, p. 450-462, 1977b.

FREDENSLUND, Aa. ; RASMUSSEN, P. From UNIFAC to SUPERFAC - and Back? **Fluid Phase Equil.**, v.24, p. 115-150, 1985.

FREDENSLUND, Aa. ; RASMUSSEN, P. Separations from Dilute Solutions: Group Contribution Methods, **Fluid Phase Equil.**, v.27, p. 347-372, 1986.

FREDENSLUND, Aa., UNIFAC and Related Group-contribution Models for Phase Equilibria, **Fluid Phase Equil.**, v.52, p. 135-150, 1989.

FREDENSLUND, Aa. ; SØRENSEN, J.M. **Group Contribution Estimation Methods**, in: **Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations**, S.I. Sandler (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, p. 287-361, 1993.

FRISCH, M. J. TRUCKS, G. W. SCHLEGEL, H. B. SCUSERIA, G. E. ROBB, M. A. CHEESEMAN, J. R. ZAKRZEWSKI, V. G. MONTGOMERY, J. A. STRATMANN, R. E. BURANT, J. C. DAPPRICH, S. MILLAM, J. M. DANIELS, A. D. KUDIN, K. N. STRAIN, M. C. FARKAS, O. TOMASI, J. BARONE, V. COSSI, M. CAMMI, R. MENNUCCI, B. POMELLI, C. ADAMO, C. CLIFFORD, S. OCHTERKI, J.

PETERSSON, G.A. AYALA, P. Y. CUI, Q. MOROKUMA, K. MALICK, D. K. RABUCK, A. D. RAGHAVACHARI, K. FORESMAN, J. B. CIOŚLOWSKI, J. ORTIZ, J. V. STEFANOV, B. B. LIU, G. LIASHENKO, A. PISKORZ, P. KOMAROMI, I. GOMPERTS, R. MARIN, R. L. FOX, D. J. KEITH, T. AL-LAHAM, M. A. PENG, C. Y. NANAYAKKARA, A. GONZALES, C. CHALLACOMBE, M. GILL, P. M. W. JOHNSON, B. G. CHEN, W. WONG, M. W. ANDES, J. L. HEAD-GORDON, M. REPLOGLE E. S. AND POPL, J. A. **Gaussian 98 (Revision A.1)** *Gaussian, Inc. Pittsburg PA*. 1998.

GAO, C; VERA, J.H. The activity coefficients of glycine, DL-serine, and DL-valine in aqueous solutions containing nitrates at 298.15K, **Can. J. Chem. Eng.**, 79, 392-401, 2001.

GERDENITSCH, J., GRITZNER, G.; SCHMIDT, A. Vapor-Liquid Equilibria and UNIFAC Group Interaction Parameters for Thioamides, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 3066-3071, 1993.

GMEHLING, J.; ANDERSON, T.F.; PRAUSNITZ, J.M. Solid-Liquid Equilibria using UNIFAC, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v.17, p. 269-273, 1978.

GMEHLING, J. ; RASMUSSEN, P. Flash Points of Flammable Liquid Mixtures using UNIFAC, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 21, p. 186-188, 1982.

GMEHLING, J., RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2., **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 21, p. 118-127, 1982.

GMEHLING, J., Group Contribution Methods for the Estimation of Activity Coefficients, **Fluid Phase Equil.**, v. 30, p. 119-134, 1986.

GMEHLING, J.; WEIDLICH, U. Results of a Modified UNIFAC Method for Alkane-Alcohol Systems, **Fluid Phase Equil.**, v. 27, p. 171-180, 1986.

GMEHLING, J.; TIEGS D.M.; WEIDLICH, U. Selection and Design of Separation Process using Group Contribution Methods, **Chem. Ing. Technol.** v. 60, p. 759-768, 1988.

GMEHLING, J., TIEGS, D.; KNIPP, U. A Comparison of the Predictive Capability of Different Group Contribution Methods, **Fluid Phase Equil.**, v.54, p. 147-165, 1990a.

GMEHLING, J., TIEGS, D. ; KNIPP U., Corrigendum to 'A Comparison of the Predictive Capability of Different Group Contribution Methods, **Fluid Phase Equil.**, v. 59, p. 337-338, 1990b.

GMEHLING, J., LI, J. ; SCHILLER, M. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32 p. 178-193, 1993.

GMEHLING, J., From UNIFAC to Modified UNIFAC to PSRK with the Help of DDB, **Fluid Phase Equil.**, v. 107, p.1-29, 1995.

GMEHLING, J., LOHMANN, J.; JAKOB, A.; LI, J.; JOH, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.37, p. 4876-4882 1998.

GMEHLING, J., LOHMANN, J., WITTER, R. E. GRENSEMANN, H. Matriz de parâmetros do UNIFAC original. Company Consortium for the Revision, Extension and Further Development of the Group Contribution Methods UNIFAC and Modified UNIFAC

(Dortmund). Disponível em: < [http:// www.uni-oldenburg.de/ tchemie/ Consortium/ Matrix_OrgUni.html](http://www.uni-oldenburg.de/tchemie/Consortium/Matrix_OrgUni.html)> Acesso em: 25 junho 2004.

GMEHLING, J; LOHMANN, J.; WITTER, R. ; GRENSEMANN, H. Matriz de parâmetros do UNIFAC-modificado (Dortmund). Company Consortium for the Revision, Extension and Further Development of the Group Contribution Methods UNIFAC and Modified UNIFAC (Dortmund). Disponível em: <[http:// www.uni-oldenburg.de / tchemie/ Consortium/ Matrix_MoUniDo.html](http://www.uni-oldenburg.de/tchemie/Consortium/Matrix_MoUniDo.html) > Acesso em: 19 janeiro 2001b

GOTTLIEB, M. ; HERSKOWITZ, M. Estimation of the χ Parameter for the Poly(dimethylsiloxane) Solutions by the UNIFAC Group Contribution Method, **Macromolecules**, v. 14, p. 1468-1471, 1981.

GRANT, G.H.; RICHARDS, W.G. **Computational Chemistry**, Oxford Chemistry Primers, New York (1998)

GROßMANN, C.; TINTINGER, R.; ZHU, J.; MAURER, G. Partitioning of some amino acid and low molecular peptides in Aqueous two-phase systems of poly(ethylene glycol) and dipotassium hydrogen phosphate. *Fluid Phase Equilibria*, v. 137, p. 209-228, 1997.

GUDE, M.T.; VAN DER WIELEN, L.A.M.; LUYBEN, K.,CH.A.M. *Fluid Phase Equilib.* v. 116, p. 110-117, 1996.

GUGGENHEIM, E.A., **Mixtures**, Clarendon Press, Oxford, 1952.

GUPTE, P.A.; DANNER, R.P. Prediction of Liquid-Liquid Equilibria with UNIFAC: A Critical Evaluation, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 26, p. 2036-2042, 1987.

HANSEN, H.K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, AA.; SCHILLER, M. ; GMEHLING, J. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 5., **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 2352-2355 1991.

HAUTHAL, W.H., SCHMEIZER, J.; QUITZSCH, K.; MÖLHE, L. ; G. FIGURSKI, 6th Int. Conf. Thermodynamics, Merseburg , 1980.

HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. v. R.; POPLE, J. A. **Ab initio molecular orbital theory**. New York, J. Wiley, 1985

HEIDEMANN, R.A. ; FREDENSLUND, Aa. Vapor-Liquid Equilibria in Complex Mixtures **J. Chem. E. Symp. Ser.** v.104, A291-A322, 1988.

HEIDEMANN, R.A.; FREDENSLUND, Aa. Vapor-Liquid Equilibria in Complex Mixtures, **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 67 p. 145-158, 1989.

HERSKOWITZ, M; GOTTLIEB, M. UNIFAC Group Contribution Method for Silicone Compounds, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v.20, p.251-265, 1981.

HOOPER, H.H., MICHEL, S. E PRAUSNITZ, J.M. Correlation of liquid-liquid equilibria for some water-organic liquid systems in region 20-250°C, v. 27, p. 2182-2187, 1988.

JENSEN, T., FREDENSLUND, AA.; RASMUSSEN, P. Pure Component Vapor Pressures using UNIFAC Group Contribution, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 20, p. 239-246, 1981.

KASSMAN, K.D.; KNAPP, H. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Benzaldehyde with Ethylbenzene and Styrene: New UNIFAC Parameters, **Fluid Phase Equil.**, v. 33, p. 125-136, 1987.

KATO, M., Activity Coefficients of Pseudo-Ternary Mixtures Containing Acetylacetone, its Tautomers and Organic Solvents, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v.19, p. 253-246, 1980.

KEHLIAIAN, H. V. Group contribution methods for liquid mixtures: A critical review. **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, p243-252, 1983.

KHOSHKBARCHI, M. K.; VERA, J.H. Measurement of activity coefficients of amino acid in aqueous electrolyte solutions: experimental data for the systems H₂O+NaCl+glycine and H₂O+NaCl+DL-alanine at 25°C. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 2735-2742, 1996.

KHOSHKBARCHI, M. K.; VERA, J.H. Measurement and modelling of activities of amino acids in aqueous salt systems. **AIChE J.**, v. 42 (8), p. 2354-2364, 1996.

KIKIC, I.; ALESSI, P.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. On the Combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAC Models, **Can. J. Chem. Eng.**, v.58, p. 253-258, 1980.

KIKIC, I.; FERMEGLIA, M. UNIFAC prediction of vapor-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems, v. 46, n 11, p.2778-2780, 1991.

KOJIMA, K.; TOCHIGI, T. **Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium by the ASOG Method**; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1979.

KONTOGEORGIS, G.M., FREDENSLUND, A.A.; TASSIOS, D.P. Simple Activity Coefficient Model for the Prediction of Solvent Activities in Polymer Solutions, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, p. 362, 1993.

KONTOGEORGIS, G.M., COUTSIKOS, P.; TASSIOS, D.P.; FREDENSLUND, A.A. Improved Models for the Prediction of Activity Coefficients in Nearly Athermal Mixtures. Part I. Empirical Modifications of Free-Volume Models, **Fluid Phase Equil.**, v. 92, p 35-66, 1994.

KOUSKOUMVEKAKI, I. A.; GIESEN, R.; MICHELSEN, M.L.; KONTOGEORGIS, G. M. Free-Volume Activity Coefficient Models for Dendrimer Solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2002, *41*, 4848-4853

KURAMOCHI, H.; NORITOMI, H.; HOSHINO, D.; KATO, N. S. Application of UNIFAC models to partition coefficients of biochemicals between water and n-octanol or n-butanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 144, p. 87-95, 1998.

LANGMUIR, I., **The Distribution and Orientation of Molecules**, 3rd Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Co., Inc., New York (1925).

LARSEN, B.L., RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.A. A Modified UNIFAC Group-contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.26, p. 2274-2286. (1987),

LEE, L.L. ; HAILE, J.M. Group Contribution Methods for Molecular Mixtures. I. Interaction Site Models, **Fluid Phase Equil.**, v. 43, p. 231-261, 1988.

LEVINE, I.N., **Quantum Chemistry**, Boston: Allyn and Bacon, c1973.

LO, H.S.; PAULAITIS, M.E. Estimation of Solvent Effects on Chemical Reaction Rates using UNIFAC Group Contribution, **AIChE J.**, v.27, p. 842-844, 1981.

MACEDO, E.A., GMEHLING, J., WEIDLICH, U.; P. RASMUSSEN, Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 3., **Ind. Eng. Chem. Proces Des. Dev.** v. 22, p. 676-678, p.1983.

MACEDO, E.A., MENDONÇA, J.M.; MEDINA, G.A. Vapor-Liquid Equilibrium for the Systems Ethyl Formate-Methyl Ethyl Ketone, Ethyl Formate-Toluene and Ethyl Formate-Methyl Ethyl Ketone-Toluene: New UNIFAC Parameters for Interactions Between the Groups ACH/HCOO, ACCH₂/HCOO e CH₂CO/HCOO, **Fluid Phase Equil.**, v.18, p. 197-210, 1984.

MACEDO, E.A., SKOVBORG, P; RASMUSSEN, P. Calculation of equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures, v.45, n. 4, p. 875-882, 1990.

MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 20, p. 331-339, 1981.

MASSOBRIO, C., HAILE, J.M.; LEE, L.L. Group Contribution Methods for Molecular Mixtures. II. Computer Simulation Results, **Fluid Phase Equil.**, v.44, p. 145-173, 1988.

NAGATA, I; OHTA, T. Prediction of the Excess Enthalpies of Mixing of Mixtures using the UNIFAC Method, **Chem. Eng. Sci.**, v.33, p. 177-182, 1978.

- NÁJERA, A.; ARZATE, E.; MARTÍNEZ, B.; TOVAR, S. Equilibrio Físico (Líquido-vapor) y Químico Simultáneo, III EQUIFASE, Oaxaca (1992), 319-328.
- NELDER, J.A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization, **Computer J.**, v.7, p308-313, 1965.
- NOCON, G., WEIDLICH, U. GMEHLING, J.; ONKEN, U. Prediction of Gas Solubilities by a Modified UNIFAC Equation, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, v. 87, p. 17-23, 1983.
- NULL, H.R. **Phase equilibrium in Process Design**. Wiley-Interscience. New York. 1970.
- OISHI, T.; PRAUSNITZ, J.M. "Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions using a Group Contribution Method", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 17, p. 333-339, 1978.
- OURIQUE, J.E.S., *Um Método de Estimativa de Propriedades de Compostos Orgânicos*, Tese M.Sc., PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (1991).
- PITZER, K.S. Electrolytes. From dilute solutions to fused salts, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 102, p. 2902-2906, 1980.
- POPLE, J. A.; BEVERIDGE, D. L. **Approximate molecular orbital theory**. New York, McGraw-Hill, 1970

POMELLI, C.S.; TOMASI, J. "DefPol: New Procedure to Build Molecular Surfaces and Its Use in Continuum Solvation Methods." *J. Comp. Chem.*, 19, p. 1758, 1998.

RAGAINI V.; RAVERDINO V.; SANTI S.; **Quad.Ing.Chim.Ital.** v. 10, p. 19, 1974.

RATCLIFF, G.A.; CHAO, K. C. Prediction of thermodynamic properties of polar mixtures by a group solution model, **The Can. J. chem. Eng.** v.27, p 148-153, 1969.

RICHARDS, F. M. *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.*, v. 6, p. 151, 1977.

ROWLAND, R.S.; TAYLOR, R. J. *Phys. Chem.*, vol 100, no. 18, 19967384-7391.

RUDOLPH, E. S. J.; ZOMERDIJK, M.; OTTENS M.; VAN DER WIELEN, L. A. M. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 398-406, 2001.

RUIZ F., PRATS D., GOMIS V. *J.Chem.Eng.Data* v. 29, p.147, 1984.

RUIZ B.F., PRATS R.D., GOMIS Y.V. *An.Quim.Ser.A* v. 83 (3) p. 393, 1986.

RUZICKA JR, V.; FREDENSLUND, AA.; RASMUSSEN, P. Representation of Petroleum Fractions by Group Contribution, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 22, p. 49-53, 1982.

SANDER, B.; SKJØLD-JORGENSEN, S.; RASMUSSEN, P., Gas Solubility Calculations. I. UNIFAC, **Fluid Phase Equil.**, v.11, p. 105-126, 1983.

SCHMIDT, M.W.; BALDRIDGE, K.K.; BOATZ, J.A.; ELBERT, S.T.; GORDON, M.S.; JENSEN, J.J.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K.A.; SU, S.; WINDUS, T.L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J.A. **J.Comput.Chem.** v. 14, p. 1347-1363, 1993.

SAYEGH, S.G.; VERA, J.H. Model-Free Methods for Vapor-Liquid Equilibria Calculations, **Chem. Eng. Sci.**, v. 35, p. 2247-2256, 1980.

SANTACESARIA, E.; DISERIO, M.; TESSER, R.; TRIUNFO, P. An Application of the UNIFAC-RKS Method to a Reactive System, **Fluid Phase Equil.**, v. 84, p. 111-122, 1993.

SKJØLD-JORGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 18, p. 714-722, 1979.

SKJØLD-JORGENSEN, S.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. On the Temperature Dependence of the UNIQUAC/UNIFAC Models, **Chem. Eng. Sci.**, v. 35, p. 2389-2403, 1980.

SKJØLD-JORGENSEN, S.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. On the Concentration Dependence of the UNIQUAC/UNIFAC Models, **Chem. Eng. Sci.**, v. 37, p. 99-111, 1982.

SKJØLD-JORGENSEN, S., Gas Solubility Calculations. II. Application of a New Group Contribution Equation of State, **Fluid Phase Equil.**, v. 16, p. 317-351, 1984.

SKJØLD-JORGENSEN, S., Group Contribution Equation of State (GC-EOS): A Predictive Method for Phase Equilibrium Computations over Wide Ranges of Temperature and Pressure up to 30 MPa, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, p. 110-118, 1988.

SOUZA, H.F.; OKAMOTO, S., **Intrdução à química computacional**, apostila de treinamento. CENAPAD/SP, Campinas/SP, 2000

SØRENSEN, E.L.; Wen, H.; Alessi, P. Infinite Dilution Activity Coefficients in Poly(ethylene glycol), **Fluid Phase Equil.**, v. 56, p. 249 1990.

STRAGEVITCH, L. Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não eletrólitos. Tese de doutorado. FEQ – Universidade estadual de campinas, abril/1997

STRAGEVITCH, L.; d'ÁVILA, S.G. *Braz. J. Chem. Eng.*, Mar. 1997, vol.14, no.1. ISSN 0104-6632.

TASSIOS, D.P., A Single-parameter Equation for Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Correlations, **AIChE J.**, v.17 p. 1367-1371, 1971.

TEGTMEIER, U.; MISSELHORN, K. Anwendung der UNIFAC-Methode zur Vorausberechnung von Extraktionsparametern, **Chem. Ing. Techn.** v. 53, p. 542-546, 1981.

TIEGS, D., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 4., **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 21p. 118-127, 1987.

TOMASI, J.; MIERTUS, S.; SCROCCO, E. *Chem. Phys.* **55**, pp. 117-129, 1981.

KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. **Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method**. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1979.

TOCHIGI, K., KOJIMA, K.; FREDENSLUND, Aa. Prediction of Vapor-Liquid-Liquid Equilibria using the UNIFAC, Modified UNIFAC and GC-EOS Models, **Fluid Phase Equil.**, v. 25, p. 231-235, 1986.

TORRES-MARCHAL, C.; CANTALINO, A.L. Industrial Applications of UNIFAC, **Fluid Phase Equil.**, v. 29, p. 69-76, 1986.

van BERLO, M.; GUDE, M. T.; VAN DER WIELEN, L. A. M.; LUYBEN, K. CH. A. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* V. 36, p. 2474-2482, 1997.

VETERE, A. The Prediction of Fluid Phase Equilibria of Subcritical Binary Systems by Using an Equation of State, **Fluid Phase Equil.**, v. 64, p. 107-127, 1991.

VETERE, A., MIRACCA, I., CIANCI, F. Correlation and Prediction of the Vapor-Liquid Equilibrium of the Binary and Ternary Systems Involved in MTBE Synthesis, **Fluid Phase Equil.**, v. 90, p. 189-203, 1993.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E and γ^∞ , **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 26, p. 1372-1381, 1987.

WILSON, G.M.; DEAL, C.H. Activity coefficients and molecular structure. Activity coefficients in changing environments – Solutions of groups, **I&EC Fundamentals**, v. 1, n 1, p. 20-23, 1962.

WILSON, G.M., Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86, p. 127-130 1964.

WU, D.T., Prediction of Viscosities of Liquid Mixtures by a Group Contribution Model, **Fluid Phase Equilibria**, v. 30, p. 149-156, 1986.

WU, H.S.; SANDLER, S.I. Use of *ab initio* Quantum Mechanics Calculations in Group Contribution Methods. 1. Theory and the Basis for Group Identifications, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30 p. 881-889, 1991a.

WU, H.S.; SANDLER, S.I. Use of *ab initio* Quantum Mechanics Calculations in Group Contribution Methods. 2. Test of New Groups in UNIFAC, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 889-897, 1991b.

YAN, W.; TOPPHOFF, M. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed-Solvent Electrolyte Systems Using the Group Contribution Concept (LIFAC). Disponível em: <<http://www.uni-oldenburg.de/tchemie/gmehling.htm>> Acesso em: 19 janeiro 2001.

ZARKARIAN, J.A.; ANDERSON, F.E.; BOYD, J.A.; PRAUSNITZ, J.M. UNIFAC Parameters from Gas-Liquid Chromatographic Data, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 18, p. 657-661, 1979.