



# APLICAÇÃO DE ÁLGEBRA E CÁLCULO MATRICIAIS À PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM O MODELO COSMO-SAC

C. R. A. ABREU

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química  
e-mail: abreu@feq.unicamp.br

**RESUMO** – Neste trabalho, defende-se a representação de modelos termodinâmicos de misturas através de notação baseada em operações entre matrizes e vetores. Essa medida facilita a implementação desses modelos e o uso eficiente de recursos computacionais baseados em processamento paralelo. Demonstra-se que a manipulação de expressões matriciais de modelos de energia livre de Gibbs em excesso, incluindo sua diferenciação, pode ser feita através de um conjunto simples de regras. Aplica-se esta abordagem a modelos do tipo COSMO (*Conductor-like Screening Models*), que pertencem a uma nova classe de modelos com grande potencial preditivo. As expressões matriciais obtidas para cálculo de diversas propriedades a partir destes modelos são usadas na implementação de um algoritmo de cálculo de equilíbrio líquido-líquido. Por fim, o modelo COSMO-SAC (Lin e Sandler, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 899, 2002) é utilizado para cálculos de equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvendo água e alcoóis.

**PALAVRAS-CHAVE:** Álgebra linear; Cálculo matricial; Equilíbrio de fases.

## 1. INTRODUÇÃO

Modelos de energia de livre Gibbs em excesso ( $g^E$ ) são muito usados na Engenharia Química para cálculo de propriedades termodinâmicas e condições de equilíbrio de fases de misturas. Um modelo de  $g^E$  expressa como o comportamento de uma mistura real difere daquele de uma solução ideal formada pelos mesmos componentes. Como tal desvio provém das interações entre moléculas de espécies distintas, um modelo de  $g^E$  deve conter parâmetros que levem em conta tais interações. Embora haja interações múltiplas, costuma-se assumir que apenas as de origem binária são importantes. Isso permite que parâmetros obtidos a partir de dados experimentais de misturas binárias possam ser usados em cálculos de propriedades de misturas multicomponentes.

Modelos típicos de  $g^E$  contêm variáveis com índices que distinguem os componentes da mistura em questão. Como resultado da hipótese mencionada, apenas variáveis com um índice (referindo-se a um componente individual) ou dois índices (referindo-se a um par de componentes) costumam figurar nas expressões dos modelos. A matemática das operações entre vetores e matrizes existe para simplificar a forma e o uso de expressões em casos como este. A representação de modelos de  $g^E$  e suas derivadas (coeficientes de atividade, calor de mistura etc) em notação matricial pode facilitar a sua implementação em softwares e linguagens de programação que admitem operações entre matrizes e vetores, tais como Matlab e Fortran. A maior vantagem, nesse caso, é que os softwares e compiladores modernos podem executar tais operações de modo altamente eficiente em



plataformas cada vez mais comuns, tais como processadores multinúcleos, *clusters* e unidades de processamento gráfico (GPU's). Isto é possível graças à existência de bibliotecas otimizadas para esse tipo de operação, tais como LAPACK, CUBLAS e MAGMA (Agullo *et al.*, 2009).

Apesar das vantagens citadas, não é usual encontrar modelos de  $g^E$  expressos em notação matricial. O presente trabalho tem como meta principal o emprego de álgebra e cálculo matriciais na manipulação e implementação de modelos do tipo COSMO (Klamt, 1995; Lin e Sandler, 2002), visando o seu emprego na predição de equilíbrio líquido-líquido de misturas. Tais modelos se enquadram em uma nova abordagem da termodinâmica de fases líquidas proposta por Klamt e co-autores (Klamt e Schüürmann, 1993; Klamt, 1995). A não-idealidade das interações moleculares é tratada através de um modelo que classifica uma substância por meio do volume e da área de suas moléculas, além da distribuição de cargas que a superfície de cada molécula teria ao ser imersa em um meio condutor perfeito. O fato de ser possível obter tais informações a partir de um cálculo simples em *software* de química computacional confere a modelos do tipo COSMO um grande potencial de aplicabilidade e poder preditivo. Em termos práticos, a confirmação desse potencial ainda depende de avaliações e refinamentos, mas as características desses modelos têm despertado o interesse da comunidade científica.

Uma das contribuições deste trabalho é o emprego de uma metodologia para diferenciação das equações do modelo COSMO já escritas em notação matricial. Em geral, o Cálculo Matricial envolve regras complexas e conceitos não familiares à maior parte dos iniciados em Álgebra Linear (Cf. Magnus e Neudecker, 1999). Porém, a diferenciação de modelos de  $g^E$  pode ser feita através de um conjunto de regras simples que, apesar de não serem gerais, são suficientes para este

fim (Abreu, 2010). Com isto, obtêm-se equações matriciais para coeficientes de atividade, suas derivadas em relação à temperatura e sua matriz de derivadas em relação a frações molares (matriz Jacobiana), além de expressões para calor de mistura ( $h^E$ ), calor específico em excesso ( $c_p^E$ ) etc. Tais equações são usadas para implementar um algoritmo de cálculo de equilíbrio líquido-líquido. Por fim, esse algoritmo é aplicado na tentativa de prever, por meio do modelo COSMO-SAC (Lin e Sandler, 2002), o comportamento de fases de misturas líquidas envolvendo água e alcoóis.

## 2. METODOLOGIA

A presente seção se destina a uma breve descrição da metodologia adotada neste trabalho. Uma descrição detalhada, incluindo sua aplicação a diversos modelos de  $g^E$ , pode ser encontrada no trabalho de Abreu (2010).

### 2.1 Notação e Álgebra Matriciais

Nesta seção, descreve-se a notação matricial adotada neste trabalho e sua relação com a notação baseada em índices. Modelos de  $g^E$  costumam conter variáveis com um ou dois índices que se envolvem em operações como  $\sum_i [a_i]$ ,  $\sum_j [A_{ij}b_j]$  ou  $\sum_k [A_{ik}B_{kj}]$ . Aqui, uma variável com um índice é considerada como elemento de um vetor e uma variável com dois índices é considerada como elemento de uma matriz. A Tabela 1 contém regras para conversão de operações escritas na notação convencional para a notação matricial. Letras minúsculas em negrito denotam vetores e letras maiúsculas em negrito denotam matrizes. Além disto, **1** representa um vetor cujos elementos são todos iguais a 1 e o símbolo “ $\circ$ ” denota uma multiplicação termo-a-termo de matrizes, também chamada de produto de Hadamard. Os sobrescritos “*t*” e “*s*” indicam operações de transposição e de “simetrização”, respectivamente. Na notação aqui utilizada, funções escalares têm ação



termo-a-termo quando aplicadas a um vetor ou matriz (por exemplo,  $\mathbf{a} = \ln \mathbf{b}$  significa que  $a_i = \ln b_i$  para todo  $i$ ).

Tabela 1 – Regras para conversão da notação usual para a notação matricial.

Notação Usual	Notação Matricial
$c = \sum_{i=1}^n a_i$	$\mathbf{c} = \mathbf{1}^t \mathbf{a}$
$c_i = \sum_{j=1}^n A_{ij} b_j$	$\mathbf{c} = \mathbf{A} \mathbf{b}$
$C_{ij} = \sum_{k=1}^n A_{ik} B_{kj}$	$\mathbf{C} = \mathbf{A} \mathbf{B}$
$c_i = a_i^\alpha b_i$	$\mathbf{c} = \mathcal{D}^\alpha(\mathbf{a}) \mathbf{b}$
$C_{ij} = a_i^\alpha B_{ij}$	$\mathbf{c} = \mathcal{D}^\alpha(\mathbf{a}) \mathbf{B}$
$C_{ij} = B_{ij} a_j^\alpha$	$\mathbf{c} = \mathbf{B} \mathcal{D}^\alpha(\mathbf{a})$
$C_{ij} = A_{ij} B_{ij}$	$\mathbf{C} = \mathbf{A} \circ \mathbf{B}$
$C_{ij} = A_{ij}^\alpha$	$\mathbf{C} = \mathbf{A}^{[\alpha]}$
$C_{ij} = A_{ij} + A_{ji}$	$\mathbf{C} = \mathbf{A}^s$

Um conceito importante para o uso da notação introduzida na Tabela 1 é o operador diagonal  $\mathcal{D}$ , que tem a função de construir uma matriz diagonal a partir dos elementos de um vetor, ou seja,

$$\mathcal{D}_{ij}^\alpha(\mathbf{a}) = \begin{cases} a_i^\alpha & \text{if } i = j \\ 0 & \text{if } i \neq j \end{cases} \quad (1)$$

Por admitir um expoente  $\alpha$  e resultar em uma matriz, o operador  $\mathcal{D}$  permite trazer para o domínio da Álgebra Linear certas operações como multiplicação, divisão e potenciação de vetores termo-a-termo (isto é,  $a_i b_i$ ,  $a_i/b_i$  e  $a_i^\alpha$  para todo  $i$ ). Esse operador possui algumas propriedades especiais, como  $\mathcal{D}^\alpha(\mathbf{1}) = \mathbf{I}$  para qualquer  $\alpha$  e  $\mathcal{D}^0(\mathbf{a}) = \mathbf{I}$  para qualquer  $\mathbf{a}$ , sendo  $\mathbf{I}$  a matriz identidade. Por ser uma matriz diagonal,  $\mathcal{D}^\alpha(\mathbf{a})$  é simétrica e  $\mathcal{D}^{-1}(\mathbf{a})$  é a inversa de  $\mathcal{D}(\mathbf{a})$ . A Tabela 2 contém uma lista de regras algébricas úteis envolvendo o operador diagonal, as quais serão utilizadas ao longo deste trabalho.

Tabela 2 – Regras algébricas envolvendo o operador diagonal  $\mathcal{D}$  introduzido na Tabela 1.

Caso	Identidade Algébrica
Expoentes Arbitrários	$[\mathcal{D}^\alpha(\mathbf{a})]^t = \mathcal{D}^\alpha(\mathbf{a})$
	$\mathcal{D}^\alpha(\mathbf{a}) \mathcal{D}^\beta(\mathbf{b}) = \mathcal{D}^{\alpha+\beta}(\mathbf{a})$
	$\mathcal{D}^\alpha(\mathbf{a}) \mathcal{D}^\beta(\mathbf{a}) = \mathcal{D}^{\alpha+\beta}(\mathbf{a})$
	$\mathcal{D}^\alpha(\mathbf{a}) \mathcal{D}^\beta(\mathbf{b}) = \mathcal{D}^\beta[\mathcal{D}^{\alpha/\beta}(\mathbf{a}) \mathbf{b}]$
	$a^\alpha \mathcal{D}^\beta(\mathbf{b}) = \mathcal{D}^\beta(a^{\alpha/\beta} \mathbf{b})$
$\alpha = 1$	$\ln[\mathcal{D}^\alpha(\mathbf{a}) \mathbf{b}] = \alpha \ln \mathbf{a} + \ln \mathbf{b}$
	$\mathcal{D}(\mathbf{a}) \mathbf{b} = \mathcal{D}(\mathbf{b}) \mathbf{a}$
	$\mathcal{D}(\mathbf{a}) \mathbf{1} = \mathbf{a}$
	$\mathbf{1}^t \mathcal{D}(\mathbf{a}) = \mathbf{a}^t$
$\alpha = -1$	$\mathcal{D}(\mathbf{a}) + \mathcal{D}(\mathbf{b}) = \mathcal{D}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$
	$\mathcal{D}^{-1}(\mathbf{a}) \mathbf{a} = \mathbf{1}$
	$\mathbf{a}^t \mathcal{D}^{-1}(\mathbf{a}) = \mathbf{1}^t$

## 2.2 Cálculo Matricial Simplificado

O tópico mais importante da metodologia proposta por Abreu (2010) é a definição de um sistema de diferenciação simplificado que pode ser aplicado diretamente a funções expressas em notação matricial. Para auxiliar na compreensão do funcionamento deste sistema, faz-se uma analogia com a familiar diferenciação de funções escalares. Esta pode ser descrita como a aplicação de um operador  $\partial_x$  que obedece a certo conjunto de regras básicas, tais como as mostradas na Coluna A da Tabela 3. Assim, diferenciar uma função corresponde a uma aplicação sucessiva destas regras. Identidades usuais tais como  $\partial_x(ay^\alpha) = \alpha ay^{\alpha-1} \partial_x y$  e  $\partial_x(y/z) = (z \partial_x y - y \partial_x z)/z^2$  podem ser deduzidas diretamente a partir delas. Naturalmente, essas mesmas regras se aplicam a variáveis com índices. Contudo, o que se almeja aqui é obter um conjunto de regras que possa ser aplicado diretamente a vetores e matrizes de modo a se obter, de uma só vez, derivadas envolvendo todas as possíveis combinações de índices (por exemplo,  $\partial_{x_j} y_i$  para todo  $i$  e todo  $j$ ). É importante ressaltar que derivadas envolvendo três ou mais índices (e.g.  $\partial_{x_k} Y_{ij}$  ou  $\partial_{x_{kl}} Y_{ij}$ ) não são naturalmente adequadas à notação





matricial. Porém, na maior parte das aplicações de modelos de  $g^E$ , necessita-se apenas de derivadas de funções vetoriais em relação a variáveis vetoriais ( $\partial_{x_j} y_i$ ) e de funções matriciais em relação a variáveis

escalares ( $\partial_x Y_{ij}$ ). Em ambos os casos, apenas dois índices estão envolvidos. Desta forma, é possível definir regras de diferenciação específicas para estes dois casos. Esta é a estratégia proposta por Abreu (2010).

Tabela 3 – Regras básicas de derivação de funções escalares, vetoriais e matriciais.

Regra	A: Funções Escalares de Variáveis Escalares	B: Funções Vetoriais de Variáveis Vetoriais	C: Funções Matriciais de Variáveis Escalares
Constante	$\partial_x a = 0$	$\mathbf{J}_x \mathbf{a} = \mathbf{0}$	$\mathbf{J}_x \mathbf{A} = \mathbf{0}$
Própria	$\partial_x x = 1$	$\mathbf{J}_x \mathbf{x} = \mathbf{I}$	—
Proporcional	$\partial_x (ay) = a \partial_x y$	$\mathbf{J}_x (\mathbf{A} \mathbf{y}) = \mathbf{A} \mathbf{J}_x \mathbf{y}$	$\mathbf{J}_x (\mathbf{A} \mathbf{Y} \mathbf{B}) = \mathbf{A} (\mathbf{J}_x \mathbf{Y}) \mathbf{B}$
Logaritmo	$\partial_x \ln y = y^{-1} \partial_x y$	$\mathbf{J}_x \ln \mathbf{y} = \mathbf{D}^{-1}(\mathbf{y}) \mathbf{J}_x \mathbf{y}$	$\mathbf{J}_x \ln \mathbf{Y} = \mathbf{Y}^{[-1]} \circ \mathbf{J}_x \mathbf{Y}$
Exponencial	$\partial_x \exp y = (\exp y) \partial_x y$	$\mathbf{J}_x \exp \mathbf{y} = \mathbf{D}(\exp \mathbf{y}) \mathbf{J}_x \mathbf{y}$	$\mathbf{J}_x \exp \mathbf{Y} = (\exp \mathbf{Y}) \circ \mathbf{J}_x \mathbf{Y}$
Soma	$\partial_x (y + z) = \partial_x y + \partial_x z$	$\mathbf{J}_x (\mathbf{y} + \mathbf{z}) = \mathbf{J}_x \mathbf{y} + \mathbf{J}_x \mathbf{z}$	$\mathbf{J}_x (\mathbf{Y} + \mathbf{Z}) = \mathbf{J}_x \mathbf{Y} + \mathbf{J}_x \mathbf{Z}$
Produto	$\partial_x (zy) = z \partial_x y + y \partial_x z$	$\mathbf{J}_x [\mathbf{D}^\alpha(\mathbf{z}) \mathbf{y}] = \mathbf{D}^\alpha(\mathbf{z}) \mathbf{J}_x \mathbf{y} + \alpha \mathbf{D}^{\alpha-1}(\mathbf{z}) \mathbf{D}(\mathbf{y}) \mathbf{J}_x \mathbf{z}$	$\mathbf{J}_x (\mathbf{Z} \mathbf{Y}) = \mathbf{Z} \mathbf{J}_x \mathbf{Y} + (\mathbf{J}_x \mathbf{Z}) \mathbf{Y}$ ou $\mathbf{J}_x (\mathbf{Z} \circ \mathbf{Y}) = \mathbf{Z} \circ \mathbf{J}_x \mathbf{Y} + (\mathbf{J}_x \mathbf{Z}) \circ \mathbf{Y}$
Cadeia	$\partial_x y = (\partial_z y) (\partial_x z)$	$\mathbf{J}_x \mathbf{y} = (\mathbf{J}_z \mathbf{y}) (\mathbf{J}_x \mathbf{z})$	$\mathbf{J}_x \mathbf{Y} = (\mathbf{J}_z \mathbf{Y}) (\partial_x \mathbf{z})$
Transposta	—	—	$\mathbf{J}_x \mathbf{Y}^t = (\mathbf{J}_x \mathbf{Y})^t$
Diagonal	—	—	$\mathbf{J}_x [\mathbf{D}^\alpha(\mathbf{y})] = \alpha \mathbf{D}^{\alpha-1}(\mathbf{y}) \mathbf{D}(\mathbf{J}_x \mathbf{y})$

Primeiramente, descreve-se a diferenciação de uma função vetorial em relação a uma variável vetorial  $\mathbf{x}$  como a aplicação de um operador  $\mathbf{J}_x$ , o operador Jacobiano, que obedece a certo conjunto de regras básicas. Se o vetor  $\mathbf{x}$  possui  $n$  elementos e  $\mathbf{y}$  for uma função que resulta em um vetor de  $m$  elementos, então  $\mathbf{J}_x \mathbf{y}$  resultará em uma matriz de dimensões  $m \times n$  da qual cada elemento  $ij$  é igual a  $\partial_{x_j} y_i$ . Desta maneira, um conjunto de regras básicas de diferenciação é apresentado na Coluna B da Tabela 3. É possível obter outras regras a partir delas. Por exemplo, deduzindo-se a partir da Tabela 2 que  $\mathbf{z}^t \mathbf{y} = \mathbf{1}^t \mathbf{D}(\mathbf{z}) \mathbf{y}$ , pode-se transformar a Regra do Produto em

$$\mathbf{J}_x (\mathbf{z}^t \mathbf{y}) = \mathbf{z}^t \mathbf{J}_x \mathbf{y} + \mathbf{y}^t \mathbf{J}_x \mathbf{z}. \quad (2)$$

O passo seguinte é a definição de regras básicas para a diferenciação de funções matriciais em relação a variáveis escalares. Neste caso, a operação Jacobiana  $\mathbf{J}_x \mathbf{Y}$  resulta em uma matriz com dimensões

idênticas às de  $\mathbf{Y}$ , da qual cada elemento  $ij$  é igual a  $\partial_{x_j} Y_{ij}$ . Novamente, pode-se descrever este tipo de diferenciação como a aplicação sucessiva das regras apresentadas na Coluna C da Tabela 3, onde  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$  são matrizes constantes e  $\mathbf{Y}$  e  $\mathbf{Z}$  são funções matriciais de  $\mathbf{x}$ . Aqui, as regras da Tabela 3 serão usadas para obter derivadas em relação a frações molares e em relação à temperatura.

## 2.3 Aplicação a Modelos de $g^E$

Para ilustrar o uso das regras definidas nas Tabelas 1 a 3, será utilizado o modelo NRTL (Cf. Sandler, 1999), que possui dois parâmetros de interação binária ( $A_{ij}$  e  $A_{ji}$ ) e um parâmetro de não-aleatoriedade ( $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ) para cada par de componentes ( $A_{ii} = 0$  e  $\alpha_{ii} = 0$  para todo  $i$ ). Para o modelo NRTL, a energia de Gibbs molar em excesso de uma mistura é dada por



$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i \sum_{j=1}^n \Lambda_{ji} X_j}{\sum_{j=1}^n G_{ji} X_j}, \quad (3)$$

onde  $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}A_{ij}/T)$  and  $\Lambda_{ij} = A_{ij}G_{ij}/T$ . Para se expressar este modelo em notação matricial, primeiro definem-se as matrizes  $\mathbf{G} = \exp(-T^{-1}\boldsymbol{\alpha}\mathbf{A})$  e  $\mathbf{\Lambda} = T^{-1}\mathbf{A}\mathbf{G}$ . Traduzir a Eq. (3) requer uma seqüência de eliminação de índices. Por exemplo, elimina-se  $j$  ao se definir  $a_i = \sum_j [G_{ij}X_j]$  e  $b_i = \sum_j [\Lambda_{ij}X_j]$ , o que, pela Tabela 1, equivale a se fazer  $\mathbf{a} = \mathbf{G}^t\mathbf{x}$  e  $\mathbf{b} = \mathbf{\Lambda}^t\mathbf{x}$ . Em seguida, elimina-se  $i$  fazendo-se  $c_i = b_i/a_i$  e  $d_i = c_iX_i$ , o que permite escrever  $g^E/RT = \sum_i [d_i] = \mathbf{1}^t\mathbf{d}$ , sendo  $\mathbf{c} = \boldsymbol{\mathcal{D}}^{-1}(\mathbf{a})\mathbf{b}$  e  $\mathbf{d} = \boldsymbol{\mathcal{D}}(\mathbf{c})\mathbf{x}$ . Então, sucessivas substituições levam a  $g^E/RT = \mathbf{1}^t\boldsymbol{\mathcal{D}}[\boldsymbol{\mathcal{D}}^{-1}(\mathbf{G}^t\mathbf{x})\mathbf{\Lambda}^t\mathbf{x}]$ . Por fim, lança-se mão de regras algébricas da Tabela 2 para se obter a seguinte expressão matricial para o modelo NRTL:

$$g^E/RT = \mathbf{x}^t\boldsymbol{\mathcal{D}}^{-1}(\mathbf{G}^t\mathbf{x})\mathbf{\Lambda}^t\mathbf{x}. \quad (4)$$

O passo seguinte é obter uma expressão similar para os coeficientes de atividade dos componentes ( $\gamma_i$  para todo  $i$ ) aplicando-se regras de diferenciação à equação acima. Sabe-se que  $RT\ln\gamma_i = \partial_{n_i}(Ng^E)$ , onde  $N$  é o número de mols da mistura e  $n_i$  é o número de mols do componente  $i$  (Sandler, 2002). Em notação matricial,  $\ln\boldsymbol{\gamma} = \mathbf{J}_n^t(Ng^E/RT)$ . Pode-se, então, aplicar as regras do produto e da cadeia da Coluna B da Tabela 3 para se obter

$$\ln\boldsymbol{\gamma} = (\mathbf{J}_n^t\mathbf{x})\mathbf{J}_x^t\left(\frac{g^E}{RT}\right)\mathbf{N} + \mathbf{1}\frac{g^E}{RT}, \quad (5)$$

já que  $\mathbf{N} = \mathbf{1}^t\mathbf{n}$  e, portanto,  $\mathbf{J}_n^t\mathbf{N} = \mathbf{1}$ . O vetor de frações molares é dado por  $\mathbf{x} = \mathbf{N}^{-1}\mathbf{n}$ , o que leva a  $\mathbf{J}_n\mathbf{x} = \mathbf{N}^{-1}(\mathbf{I} - \mathbf{x}\mathbf{1}^t)$ . Aplicando-se o operador Jacobiano à Eq. (4) e utilizando-se a regra do produto tal como na Eq. (2), seguida da regra do produto da Tabela 3 e

identidades das Tabelas 1 e 2, chega-se uma expressão para  $\mathbf{J}_x(g^E/RT)$ . Finalmente, substituindo-se na Eq. (5), tem-se a seguinte expressão matricial para os coeficientes de atividade via NRTL:

$$\ln\boldsymbol{\gamma} = [\mathbf{E}^s - \mathbf{L}\boldsymbol{\mathcal{D}}(\mathbf{E}^t\mathbf{x})]\mathbf{x}, \quad (6)$$

onde  $\mathbf{E} = \mathbf{\Lambda}\boldsymbol{\mathcal{D}}^{-1}(\mathbf{G}^t\mathbf{x})$  e  $\mathbf{L} = \mathbf{G}\boldsymbol{\mathcal{D}}^{-1}(\mathbf{G}^t\mathbf{x})$ . Essa equação fornece os coeficientes de atividade de todos os componentes da mistura. As Eqs. (4) e (6) podem ser implementadas em poucos minutos em um software como Matlab. O procedimento de derivação pode ainda gerar equações deste tipo para a Jacobiana  $\mathbf{J}_x\ln\boldsymbol{\gamma}$  e para as derivadas em relação à temperatura  $\mathbf{J}_T(g^E/RT) = -\mathbf{h}^E/RT^2$ ,  $\mathbf{J}_T\ln\boldsymbol{\gamma} = -\bar{\mathbf{h}}^E/RT^2$  e  $\mathbf{J}_Th^E = \mathbf{c}_p^E$ , onde  $h^E$  é a entalpia molar em excesso da mistura,  $\bar{\mathbf{h}}^E$  é o vetor de entalpias parciais molares em excesso dos componentes e  $\mathbf{c}_p^E$  é a capacidade calorífica molar da mistura. Resultados deste procedimento para vários modelos de  $g^E$  podem ser encontrados no trabalho de Abreu (2010).

## 2.4 Modelos COSMO

Na abordagem introduzida por Klamt e colaboradores (Klamt e Schüürmann, 1993; Klamt, 1995), o comportamento de uma molécula em solução é inferido a partir de seu comportamento em um meio condutor perfeito. Nessa condição, todas as cargas que aparecem na superfície de uma molécula são neutralizadas pelo meio. Por isto, o modelo de Klamt é chamado de COSMO-RS (*Conductor-like Screening Model for Real Solvents*). O modelo contém apenas um pequeno conjunto de parâmetros universais estimados a partir de dados experimentais. Klamt implementou seu modelo na forma de *software* comercial, mas alternativas de livre acesso tem sido propostas por outros autores, tais como o modelo COSMO-SAC (Lin e Sandler, 2002) e o modelo COSMO-RS(OI) (Grensemann *et al.*, 2005).



O modelo COSMO distingue cada componente  $i$  da mistura pelo volume  $v_i$  e área superficial  $a_i$  de sua molécula, cuja superfície é considerada como uma coleção de segmentos de diferentes tipos, identificados por índices de 1 a  $n_{\text{tipos}}$ . Definem-se  $\eta_i$  como o número de segmentos na superfície de uma molécula  $i$  e  $P_{ij}$  como a fração, entre eles, de segmentos do tipo  $j$ . Desta forma, uma mistura de  $n_c$  componentes é caracterizada por vetores  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{a}$  e  $\boldsymbol{\eta}$ , com  $n_c$  elementos, e uma matriz  $\mathbf{P}$  de dimensões  $n_c \times n_{\text{tipos}}$ . No modelo, efeitos entrópicos e energéticos são considerados separadamente. Os entrópicos são modelados pela equação de Staverman-Guggenheim,

$$\frac{g_c^E}{RT} = \mathbf{x}^t [\boldsymbol{\mathcal{D}}(\mathbf{m}) \ln \boldsymbol{\phi} + 5 \boldsymbol{\mathcal{D}}(\mathbf{q}) \ln \boldsymbol{\theta}], \quad (7)$$

na qual  $\boldsymbol{\phi} = (\mathbf{v}^t \mathbf{x})^{-1} \mathbf{v}$ ,  $\boldsymbol{\theta} = (\mathbf{a}^t \mathbf{x})^{-1} \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{q} = \mathbf{a}_0^{-1} \mathbf{a}$  e  $\mathbf{m} = \mathbf{1} - 5 \mathbf{q}$ . Na parte energética do modelo, somam-se as contribuições dos segmentos presentes em todas as moléculas fazendo-se  $\frac{g_R^E}{RT} = \mathbf{x}^t \ln \boldsymbol{\gamma}_R$ , onde

$$\ln \boldsymbol{\gamma}_R = \boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\eta}) [\mathbf{P} \ln \boldsymbol{\gamma}_S - (\mathbf{P} \circ \ln \boldsymbol{\Gamma}) \mathbf{1}]. \quad (8)$$

Para se obter expressões para  $\boldsymbol{\gamma}_S$  e  $\boldsymbol{\Gamma}$ , assume-se que as moléculas interagem através de contatos entre os seus segmentos. Assim, por meio de uma análise baseada na Termodinâmica Estatística (Lin e Sandler, 2002), chega-se a uma expressão que, em notação matricial, é escrita na forma

$$\boldsymbol{\gamma}_S = [\mathbf{G} \boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\gamma}_S) \mathbf{x}_S]^{[-1]}, \quad (9)$$

onde  $\mathbf{G} = \exp(-T^{-1} \mathbf{A})$ , sendo  $\mathbf{A}$  uma matriz de parâmetros de interação. Nesta equação, o vetor  $\mathbf{x}_S$  denota a composição da mistura em termos de tipos de segmentos e pode ser obtido por  $\mathbf{x}_S = \mathbf{P}^t \boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\sigma}) \mathbf{x}$ , onde  $\boldsymbol{\sigma} = (\boldsymbol{\eta}^t \mathbf{x})^{-1} \boldsymbol{\eta}$ . No caso da substância  $i$  pura, tem-se  $\boldsymbol{\Gamma} = [(\mathbf{P} \circ \boldsymbol{\Gamma}) \mathbf{G}^t]^{[-1]}$ . Note-se que a Eq. (9) não pode ser resolvida explicitamente para  $\boldsymbol{\gamma}_S$ .

Porém, é possível resolvê-la iterativamente. Como ela costuma apresentar problemas de convergência, efetuam-se as atualizações via  $\boldsymbol{\gamma}_S = 0.5 \{ \boldsymbol{\gamma}_S + [\mathbf{G} \boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\gamma}_S) \mathbf{x}_S]^{[-1]} \}$  (Klamt, 1995). O mesmo ocorre com  $\boldsymbol{\Gamma}$ , que é atualizado via  $\boldsymbol{\Gamma} = 0.5 \{ \boldsymbol{\Gamma} + [(\mathbf{P} \circ \boldsymbol{\Gamma}) \mathbf{G}^t]^{[-1]} \}$ .

No modelo COSMO-SAC, classificam-se os segmentos pelas densidades de carga que adquirem em um meio condutor perfeito. As densidades de médias destes tipos são dadas, em  $e/\text{\AA}^2$ , por um vetor  $\boldsymbol{\sigma}$  com 51 dimensões. Os parâmetros de interação entre esses tipos de segmentos são dados por  $\mathbf{A} = 0.5 \alpha' / R [(\mathbf{1} \boldsymbol{\sigma}^t)^s]^{[2]} + (c_{hb}/R) \min(\mathbf{0}, \boldsymbol{\Phi} \circ \boldsymbol{\Phi}^t)$ , com  $\boldsymbol{\Phi} = [\max(\mathbf{0}, \boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_{hb} \mathbf{1}) + \min(\mathbf{0}, \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma}_{hb} \mathbf{1})] \mathbf{1}^t$ . As constantes  $\alpha'$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_{hb}$ , e  $c_{hb}$  são parâmetros universais estimados a partir de dados experimentais, cujos valores são  $\alpha' = 9034,97 \text{ (kcal/mol)} \times (\text{\AA}^4/e^2)$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_{hb} = 0,0084 \text{ e/\AA}^2$  e  $c_{hb} = 85580 \text{ (kcal/mol)} \times (\text{\AA}^4/e^2)$ . Além disto, define-se  $a_0 = 79,53 \text{ \AA}^2$ . Os demais parâmetros ( $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{a}$ ,  $\boldsymbol{\eta}$  e  $\mathbf{P}$ ) são específicos para cada molécula. No COSMO-SAC,  $\mathbf{v}$  e  $\mathbf{a}$  dependem dos raios de van der Waals dos átomos que compõem as moléculas e  $\boldsymbol{\eta}$  é definido como  $\boldsymbol{\eta} = a_{\text{eff}}^{-1} \mathbf{a}$ , onde  $a_{\text{eff}} = 7,5 \text{ \AA}^2$ . Cada linha  $i$  da matriz  $\mathbf{P}$  contém o chamado “Perfil Sigma” da substância  $i$  correspondente. Para cada molécula, este perfil é determinado a partir de cálculo realizado em algum software de química computacional tal como Gaussian, MOPAC, DMol3, Turbomole e GAMESS (Lin e Sandler, 2002). Mullins *et al.* (2006) efetuaram este cálculo para diversas substâncias disponibilizaram um banco de dados (VT-2005) em [www.design.che.vt.edu](http://www.design.che.vt.edu).

Utilizando-se o procedimento da Seção 2.3, foram obtidas expressões matriciais para o modelo COSMO. A Tabela 4 apresenta estas expressões, as quais foram implementadas em Matlab® para a execução de cálculos de equilíbrio líquido-líquido de misturas multicomponentes através do algoritmo apresentado na seção a seguir.





Tabela 4 – Expressões Matriciais para Modelos do tipo COSMO.

Parâmetros	$\mathbf{r}, \mathbf{q}$ e $\boldsymbol{\eta}$ (vetores com $n_c$ elementos) $\mathbf{P}$ (matriz $n_c \times n_{\text{tipos}}$ que satisfaz $\mathbf{P}\mathbf{1} = \mathbf{1}$ ) $\mathbf{A}$ (matriz $n_{\text{tipos}} \times n_{\text{tipos}}$ com diagonal nula, isto é, $A_{ii} = 0$ para todo $i$ )
Energia Livre de Gibbs Molar em Excesso	$\mathbf{m} = \mathbf{1} - 5\mathbf{q}$ $\mathbf{G} = \exp(-\mathbf{T}^{-1}\mathbf{A})$ $\boldsymbol{\Gamma} = 0,5\{\boldsymbol{\Gamma} + [(\mathbf{P}\circ\boldsymbol{\Gamma})\mathbf{G}^t]^{[-1]}\}$ recursivo a partir de $\boldsymbol{\Gamma} = (\mathbf{P}\mathbf{G}^t)^{[-1]}$ $\boldsymbol{\phi} = (\mathbf{r}^t\mathbf{x})^{-1}\mathbf{r}$ $\boldsymbol{\theta} = (\mathbf{q}^t\mathbf{x})^{-1}\mathbf{q}$ $\boldsymbol{\sigma} = (\boldsymbol{\eta}^t\mathbf{x})^{-1}\boldsymbol{\eta}$ $\mathbf{x}_s = \mathbf{P}^t\boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\sigma})\mathbf{x}$ $\boldsymbol{\gamma}_s = 0,5\{\boldsymbol{\gamma}_s + [\mathbf{G}\boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\gamma}_s)\mathbf{x}_s]^{[-1]}\}$ recursivo a partir de $\boldsymbol{\gamma}_s = (\mathbf{G}\mathbf{x}_s)^{[-1]}$ $g^E/RT = \mathbf{x}^t\{\boldsymbol{\mathcal{D}}(\mathbf{m})\ln\boldsymbol{\phi} + 5\boldsymbol{\mathcal{D}}(\mathbf{q})\ln\boldsymbol{\theta} + \boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\eta})[\mathbf{P}\ln\boldsymbol{\gamma}_s - (\mathbf{P}\circ\ln\boldsymbol{\Gamma})\mathbf{1}]\}$
Coefic. de Atividade	$\ln\boldsymbol{\gamma} = \boldsymbol{\mathcal{D}}(\mathbf{m})\ln\boldsymbol{\phi} + 5\boldsymbol{\mathcal{D}}(\mathbf{q})\ln\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\phi}\mathbf{m}^t\mathbf{x} + \mathbf{m} + \boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\eta})[\mathbf{P}\ln\boldsymbol{\gamma}_s - (\mathbf{P}\circ\ln\boldsymbol{\Gamma})\mathbf{1}]$
Matriz Jacobiana	$\mathbf{E} = \boldsymbol{\mathcal{D}}^{-1}(\boldsymbol{\gamma}_s) + \mathbf{G}\boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\gamma}_s)\boldsymbol{\mathcal{D}}(\mathbf{x}_s)$ $\mathbf{J}_x\ln\boldsymbol{\gamma} = -(\mathbf{m}\boldsymbol{\phi}^t)^s - 5\mathbf{q}\boldsymbol{\theta}^t + \boldsymbol{\phi}\mathbf{m}^t\mathbf{x}\boldsymbol{\phi}^t + \boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\eta})\mathbf{P}\mathbf{E}^{-1}\mathbf{G}\boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\gamma}_s)[\mathbf{x}_s\boldsymbol{\sigma}^t - \mathbf{P}^t\boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\sigma})]$
Derivadas em relação à Temperatura	$\dot{\mathbf{G}} = \mathbf{T}^{-2}\mathbf{A}\circ\mathbf{G}$ $\mathbf{U} = \mathbf{P}\circ\boldsymbol{\Gamma}$ $\mathbf{V} = -\boldsymbol{\Gamma}\circ(\mathbf{U}\dot{\mathbf{G}}^t)$ $\boldsymbol{\Omega} = 0,5\{\mathbf{V} - \boldsymbol{\Gamma}\circ[(\mathbf{U}\circ\boldsymbol{\Omega})\mathbf{G}^t]\}$ recursivo a partir de $\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{V}$ $\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{E}^{-1}\dot{\mathbf{G}}\boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\gamma}_s)\mathbf{x}_s$ $\mathbf{J}_T\ln\boldsymbol{\gamma} = -\boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\eta})[\mathbf{P}\boldsymbol{\alpha} + (\mathbf{P}\circ\boldsymbol{\Omega})\mathbf{1}]$
Calor de Mistura	$h^E/RT = \mathbf{T}\mathbf{x}^t\boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\eta})[\mathbf{P}\boldsymbol{\alpha} + (\mathbf{P}\circ\boldsymbol{\Omega})\mathbf{1}]$
Calor Específico em Excesso	$\ddot{\mathbf{G}} = \mathbf{T}^{-2}\mathbf{A}\circ\dot{\mathbf{G}} - 2\mathbf{T}^{-1}\dot{\mathbf{G}}$ $\mathbf{W} = \boldsymbol{\Omega}^{[2]} - \boldsymbol{\Gamma}\circ[\mathbf{U}\ddot{\mathbf{G}}^t + 2(\mathbf{U}\circ\boldsymbol{\Omega})\dot{\mathbf{G}}^t + (\mathbf{U}\circ\boldsymbol{\Omega}^{[2]})\mathbf{G}^t]$ $\dot{\boldsymbol{\Omega}} = 0,5\{\mathbf{W} - \boldsymbol{\Gamma}\circ[(\mathbf{U}\circ\dot{\boldsymbol{\Omega}})\mathbf{G}^t]\}$ recursivo a partir de $\dot{\boldsymbol{\Omega}} = \mathbf{W}$ $\dot{\boldsymbol{\alpha}} = \mathbf{E}^{-1}\{[\ddot{\mathbf{G}} - 2\dot{\mathbf{G}}\boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\alpha}) + \mathbf{G}\boldsymbol{\mathcal{D}}^2(\boldsymbol{\alpha})]\boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\gamma}_s)\mathbf{x}_s - \boldsymbol{\mathcal{D}}^{-1}(\boldsymbol{\gamma}_s)\boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\alpha})\boldsymbol{\alpha}\}$ $c_p^E/R = \mathbf{T}\mathbf{x}^t\boldsymbol{\mathcal{D}}(\boldsymbol{\eta})\{\mathbf{P}(2\dot{\boldsymbol{\alpha}} + \mathbf{T}\ddot{\boldsymbol{\alpha}}) + [\mathbf{P}\circ(2\dot{\boldsymbol{\Omega}} + \mathbf{T}\ddot{\boldsymbol{\Omega}})]\mathbf{1}\}$

## 2.5 Cálculo Flash Líquido-Líquido

Considere-se um sistema para o qual o vetor  $\mathbf{z}$  represente as frações molares globais de todos os componentes e que, em uma dada temperatura  $T$ , tal sistema se separe em duas fases líquidas com composições dadas por vetores  $\mathbf{x}_1$  e  $\mathbf{x}_2$ . O problema de *flash* isotérmico líquido-líquido consiste em se resolver

$$\begin{cases} \ln \mathbf{x}_2 + \ln \boldsymbol{\gamma}_2 = \ln \mathbf{x}_1 + \ln \boldsymbol{\gamma}_1 \\ (1-\beta)\mathbf{x}_1 + \beta\mathbf{x}_2 = \mathbf{z} \\ \mathbf{1}^t(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1) = 0 \end{cases}, \quad (10)$$

onde  $\beta$  é a proporção da fase 2 formada. Definindo-se um vetor de coeficientes de partição dos componentes por  $\mathbf{k} = \boldsymbol{\mathcal{D}}^{-1}(\boldsymbol{\gamma}_2)\boldsymbol{\gamma}_1$ , pode-se fazer  $\mathbf{x}_1 = \boldsymbol{\mathcal{D}}^{-1}[\mathbf{1} + \beta(\mathbf{k} - \mathbf{1})]\mathbf{z}$ . Assim, a equação de Rachford-Rice (Sandler, 1999) pode ser escrita como

$$f(\beta) = \mathbf{1}^t(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1) = \mathbf{x}_1^t(\mathbf{k} - \mathbf{1}) = 0. \quad (11)$$

Por fim, substituindo-se  $\mathbf{x}_1$  e definindo-se  $\mathbf{a} = \boldsymbol{\mathcal{D}}^{-1}[\mathbf{1} + \beta(\mathbf{k} - \mathbf{1})](\mathbf{k} - \mathbf{1})$ , escreve-se  $f(\beta) = \mathbf{z}^t\mathbf{a} = 0$ . A raiz desta função pode ser obtida pelo método de Newton-Raphson, já



que a derivada  $J_{\beta f} = (J_a f)(J_{\beta} a) = -z^t \mathcal{D}(a)a$  é sempre negativa. A solução do cálculo *flash* consiste em se buscar a convergência de  $\beta$  e  $\mathbf{k}$  iterativamente. Para se ter boas estimativas iniciais, propõe-se uma versão modificada do método de Ohanomah e Thompson (1984). Inicia-se pelo cálculo de  $\gamma_0 = \gamma(T, \mathbf{z})$  e, então, faz-se  $\mathbf{x}' = (\gamma_0^t \mathbf{z})^{-1} \mathcal{D}(\gamma_0) \mathbf{z}$  e  $\mathbf{k}' = \mathcal{D}^{-1}[\gamma(T, \mathbf{x}')] \gamma_0$ . O vetor  $\mathbf{k}'$  tem a função de classificar os componentes quanto às suas afinidades pelas fases 1 e 2. Denominando-se de  $k'_{\min}$  e  $k'_{\max}$  o menor e o maior elementos de  $\mathbf{k}'$  e tomando-se uma mistura com número total de mols igual a  $(k'_{\max} - k'_{\min})$ , distribuem-se os componentes entre as fases de tal modo que  $\mathbf{n}_1 = \mathcal{D}(k'_{\max} \mathbf{1} - \mathbf{k}') \mathbf{z}$  e  $\mathbf{n}_2 = \mathcal{D}(\mathbf{k}' - k'_{\min} \mathbf{1}) \mathbf{z}$ . Por fim, têm-se estimativas de  $\beta$  e  $\mathbf{k}$  dadas por

$$\beta = (k'_{\max} - k'_{\min})^{-1} (\mathbf{1}^t \mathbf{n}_2)$$

$$\mathbf{k} = \exp[\ln \gamma(T, \mathbf{x}_1) - \ln \gamma(T, \mathbf{x}_2)] \quad (12)$$

onde  $\mathbf{x}_1 = (\mathbf{1}^t \mathbf{n}_1)^{-1} \mathbf{n}_1$  e  $\mathbf{x}_2 = (\mathbf{1}^t \mathbf{n}_2)^{-1} \mathbf{n}_2$ . A partir dessas estimativas, resolvem-se as equações do sistema (10) fazendo-se

$$\begin{cases} \mathbf{a} = \mathcal{D}^{-1}[\mathbf{1} + \beta(\mathbf{k} - \mathbf{1})](\mathbf{k} - \mathbf{1}) \\ \beta \leftarrow \beta + [\mathbf{z}^t \mathcal{D}(\mathbf{a}) \mathbf{a}]^{-1} (\mathbf{z}^t \mathbf{a}) \\ \mathbf{x}_1 = \mathcal{D}^{-1}[\mathbf{1} + \beta(\mathbf{k} - \mathbf{1})] \mathbf{z} \\ \mathbf{x}_2 = \mathcal{D}(\mathbf{k}) \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{k} \leftarrow \exp[\ln \gamma(T, \mathbf{x}_1) - \ln \gamma(T, \mathbf{x}_2)] \end{cases} \quad (13)$$

Nesse esquema, equações marcadas com chave são reiteradas até a convergência.

### 3. RESULTADOS

A metodologia apresentada tem o mérito de facilitar significativamente a implementação de modelos de  $g^E$  e algoritmos de cálculo. No caso de modelos COSMO, para uma mistura com dados parâmetros  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{q}$ ,  $\boldsymbol{\eta}$  e perfis sigma  $\mathbf{P}$ , em uma dada condição  $T$  e  $\mathbf{x}$ , implementou-se no pacote Matlab<sup>®</sup> o código a seguir:

```
function lngm = cosmo( T, x, r, q, n, A, P )
m = 1 - 5*q;
G = exp(-A/T);
Gamma = recursion(@(Gamma) 0.5*(Gamma + ...
    1./((P.*Gamma)*G')), 1./(P*G'));
phi = r/(r'*x);
theta = q/(q'*x);
sigma = n/(n'*x);
xs = P'*(sigma.*x);
gms = recursion( @(gms) 0.5*(gms + ...
    1./(G*(gms.*xs))), 1./(G*xs) );
lngm = m.*log(phi) + 5*q.*log(theta) - ...
    phi*m'*x + m + n.*(P*log(gms) - ...
    (P.*log(Gamma))*ones(size(xs)));
```

Essa função simples retorna os logaritmos dos coeficientes de atividade de todos os componentes da mistura. À função interna *recursion(f(x),x<sub>0</sub>)* cabe a tarefa de resolver  $x = f(x)$  partindo de  $x = x_0$ . O cálculo de propriedades mais complexas da Tabela 4 requer apenas algumas linhas adicionais.

Para se avaliar o poder preditivo do COSMO-SAC, ele foi usado para determinar diagramas de equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvendo água e alcoóis para os quais se dispõe de dados experimentais para comparação. Os perfis sigma das moléculas envolvidas foram obtidos do banco de dados VT-2005 (Mullins *et al.*, 2006). Primeiramente, foram considerados sistemas binários formados por água e um dos alcoóis lineares n-butanol, n-pentanol e n-hexanol. Os diagramas obtidos são mostrados na Figura 1.

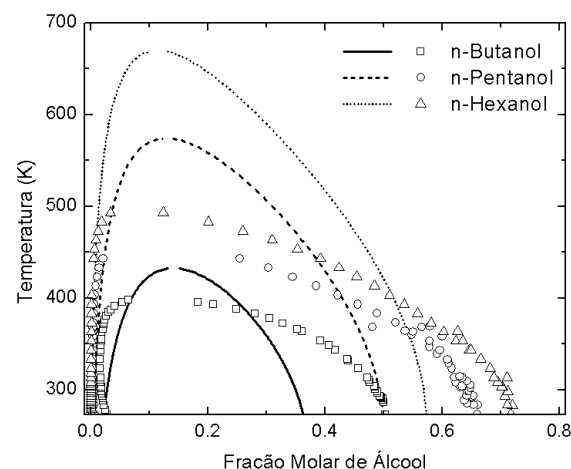


Figura 1 – Diagrama de equilíbrio de misturas binárias álcool+água. Linhas: resultados do COSMO-SAC. Símbolos: dados extraídos de Góral *et al.* (2006).





Os dados experimentais apresentados na Figura 1 (símbolos) foram selecionados da literatura por Góral *et al.* (2006). Os resultados do modelo COSMO-SAC (linhas) possuem comportamento qualitativamente similar ao experimental, mas os valores calculados apresentam grandes desvios. Os envelopes previstos pelo modelo ocorrem em uma faixa mais estreita de frações molares e apresentam temperaturas consolutas muito maiores que as experimentais. Isso mostra que o modelo COSMO-SAC e os perfis sigma do banco de dados VT-2005 (Mullins *et al.*, 2006) não são adequados para prever a partição líquido-líquido de misturas álcool-água. Graves falhas também foram observadas para outros tipos de sistemas binários testados (resultados não apresentados). Vale ressaltar que não se considerou nos cálculos a possibilidade de surgimento de fase vapor.

Também foi testada a capacidade do COSMO-SAC em prever diagramas de fase ternários. A Figura 2 contém resultados para o sistema n-hexanol + ácido acético + água a 25°C, os quais são comparados com dados obtidos por Fahim *et al.* (1997).

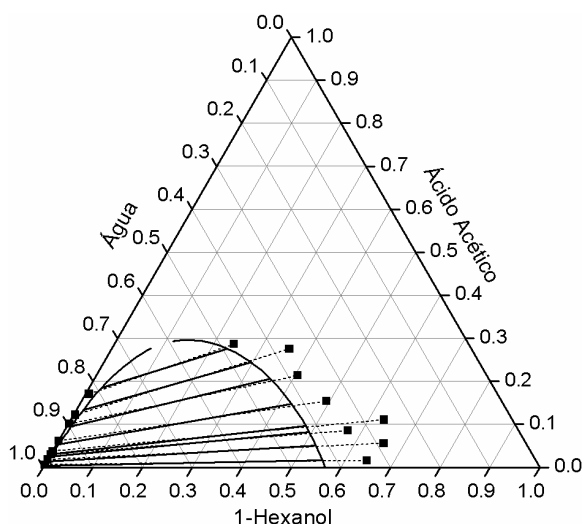


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio obtido com o modelo COSMO-SAC para a mistura n-hexanol + água + ácido acético a 25°C e comparação com dados experimentais obtidos por Fahim *et al.* (1997).

Nota-se que o modelo prevê adequadamente a inclinação das linhas de amarração, mas parece não prever de forma satisfatória a extensão da curva binodal. Contudo, também se pode afirmar que a qualidade dos dados experimentais é precária, principalmente em relação à composição da fase rica em álcool.

Por fim, realizaram-se cálculos com o COSMO-SAC para o sistema água + etanol + benzeno a 30°C. Neste caso, o componente majoritário da fase orgânica é o benzeno, já que água e etanol são totalmente miscíveis a 30°C. Os resultados se encontram na Figura 3, onde são comparados com dados obtidos por Brandani *et al.* (1985). Neste caso, o modelo prevê a imiscibilidade praticamente total entre água e benzeno e descreve razoavelmente bem a extensão da região bifásica. Porém, as linhas de amarração previstas pelo modelo possuem inclinação contrária à das linhas experimentais. Em outras palavras, o modelo COSMO-SAC prevê que a afinidade do etanol é maior pela fase rica em benzeno que pela fase rica em água, contradizendo o que se espera e o que é, de fato, observado na prática.

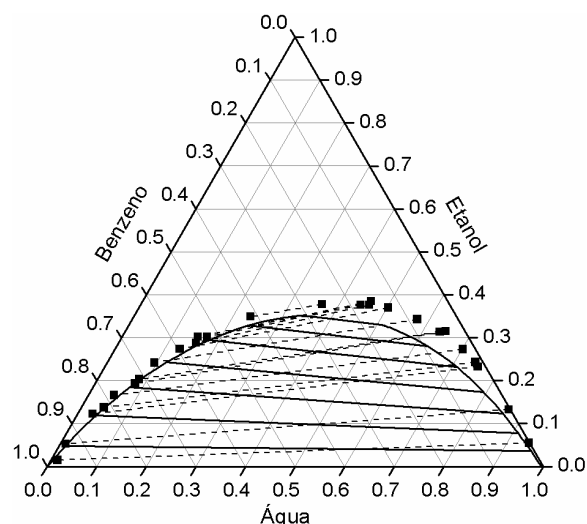


Figura 3 – Diagrama de equilíbrio obtido com o modelo COSMO-SAC para a mistura água + etanol + benzeno a 30°C e comparação com dados experimentais obtidos por Brandani *et al.* (1985).



## 4. CONCLUSÕES

A representação matricial de modelos de  $g^E$  permite que sua implementação seja rápida e pouco suscetível a erros. Isto foi demonstrado aqui para modelos COSMO. O uso de regras simples de diferenciação permitiu a obtenção direta de expressões matriciais para diversas propriedades oriundas de  $g^E$ . Seguramente, essa abordagem é estendível a outras situações que envolvam variáveis indexadas. Com base nos cálculos de equilíbrio efetuados, pode-se afirmar que, embora reconhecidamente promissora, a metodologia COSMO ainda necessita de refinamentos e avaliações sistemáticas antes de se tornar confiável para predição de equilíbrio líquido-líquido de misturas com substâncias polares. Demonstrou-se aqui que o modelo COSMO-SAC/VT-2005 não possui tal confiabilidade.

## 5. AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Prof. Marcelo Castier e à Prof<sup>a</sup>. Caliane Bastos Borba Costa pelas valiosas contribuições a este trabalho.

## 6. REFERÊNCIAS

ABREU, C.R.A. Matrix Algebra and Matrix Calculus Applied to Excess Gibbs Energy Models, submetido para publicação, 2010.

AGULLO, E.; DEMMEL, J.; DONGARRA, J.; HADRI, B.; KURZAK, J.; LANGOU, J.; LUSZCZEK, P.; TOMOV, S., Numerical linear algebra on emerging architectures: The PLASMA and MAGMA projects, *Journal of Physics: Conference Series*, v. 180, 2009.

BRANDANI, V.; CHIANESE, A.; ROSSI, M. Ternary Liquid-Liquid Equilibrium Data for the Water-Ethanol-Benzene System, *J. Chem. Eng. Data*, v. 30, p. 27-29, 1985.

FAHIM, M.A.; AL-MUHTASEB, S.A.; AL-NASHEF, I.M. Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 1-

Hexanol, *J. Chem. Eng. Data*, v. 42, p. 183-186, 1997.

GORAL, M.; GOCLOWSKA, B.W.; MACZYNSKI, A. Recommended Liquid-Liquid Equilibrium Data. Part 4. 1-Alkanol-Water System, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 35, p. 1391, 2006.

KLAMT, A.; SCHUURMANN, G. COSMO - A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient, *J. Chem. Soc.-Perkin Transactions*, v. 2, p. 799, 1993.

KLAMT, A. Conductor-Like Screening Model for Real Solvents - A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena, *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 2224, 1995.

LIN S.T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 899-913, 2002.

MAGNUS, J.R. e NEUDECKER, H., *Matrix Differential Calculus with Applications in Statistics and Econometrics*, 2nd Edition, Wiley, New York, 1999.

MULLINS, E.; OLDLAND, R.; LIU, Y.A.; WANG, S.; SANDLER, S.I.; CHEN, C.C.; ZWOLAK, M.; SEAVEY, K.C. Sigma-profile database for using COSMO-based thermodynamic methods, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 4389-4415, 2006.

OHANOMAH, M.O.; THOMPSON, D.W. Computation of Multicomponent Phase-Equilibria. 2. Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria, *Comp. & Chem. Eng.*, v. 8, p. 157-162 (1984).

SANDLER, S.I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 2nd Edition, Wiley, New York, 1999.