

COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS NA ESTIMATIVA DE CONSTANTES CRÍTICAS

Aline S. LIMA; Hugo L. B. BUARQUE

Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, Av. 13 de Maio, 2081, Benfica, 60.040-531, Fortaleza, Ceará,
telefone: (85)33073647, fax:33073711, e-mail: alinesantos_lima@hotmail.com
e-mail: hbuarque@cefetce.br

RESUMO

Para a síntese, o desenvolvimento e a otimização de processos químicos industriais é necessário um conhecimento real do comportamento das substâncias envolvidas no processo durante o equilíbrio de fases. Porém, dados experimentais nem sempre são disponíveis na literatura, ou podem ser de determinação experimental onerosa e demorada. Devido a isso, métodos de estimativa de propriedades são geralmente utilizados. O conhecimento preciso das constantes críticas (e.g. temperatura, pressão e volume críticos) de uma substância é de fundamental importância, pois o cálculo ou estimativa de propriedades físicas e termodinâmicas de fluidos baseiam-se em correlações que as utilizam. Técnicas de contribuição de grupos são bastante utilizadas para estimativa daquelas propriedades. Pois são, em geral, simples e rápidas. Neste estudo foram avaliados quatro métodos diferentes de contribuição de grupos e modelos lineares para a estimativa de constantes críticas de diferentes classes de compostos orgânicos puros. Dentre os métodos avaliados, o de Joback e Reid (1987) e o de Lydersen (1955) foram os que apresentaram os resultados mais satisfatórios para a estimativa da temperatura e da pressão crítica dos compostos compilados. Eles tiveram desempenhos similares para predição destas propriedades. Em média, apresentaram erros relativos inferiores a 1,2% e 4,5%, respectivamente para temperatura e pressão críticas. Para estimativa do volume crítico o modelo linear obtido foi o mais satisfatório, apresentando erros relativos, em média, inferiores a 2,3%.

Palavras-chave: estimativa de propriedades, constantes críticas, compostos orgânicos, contribuição de grupos.

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento do ponto crítico de substâncias puras é importante porque o cálculo ou estimativa da maioria das propriedades termodinâmicas baseia-se em correlações que o utilizam. Entretanto, a despeito da sua importância, medidas experimentais desse parâmetro são limitadas a substâncias de baixo peso molecular, as quais são estáveis nos seus pontos críticos. Determinações experimentais de propriedades críticas de substâncias de alto peso molecular são difíceis e estão sujeitas a elevadas incertezas, devido à decomposição térmica e outras reações nas proximidades da região crítica (TEJA et al., 1990). Devido a esses problemas, numerosos métodos preditivos estão sendo utilizados para a determinação destas propriedades. Muitos desses métodos utilizam o conceito de contribuição de grupos.

No método de contribuição de grupos, a propriedade de um composto é função de parâmetros estruturalmente dependentes (e.g. número e tipos de subestruturas moleculares, aqui denominadas grupos), os quais são determinados pelo somatório do número de frequência de cada grupo multiplicado por sua contribuição (KLINCEWICZ, REID, 1984; MARRERO-MOREJÓN, PARDILLO-FONTDEVILA, 1999).

Modelos de contribuição de grupos têm a vantagem de fornecer estimativas rápidas sem requerer consideráveis recursos computacionais. Muitos desses métodos são, entretanto, de precisão questionáveis e são inábeis para distinguir isômeros (MARRERO-MOREJÓN, PARDILLO-FONTDEVILA, 1999; CONSTANTINOU, GANI, 1994). Por exemplo, sua confiabilidade na predição de propriedades essenciais nos processos de separação, tais como o ponto normal de ebulição, tem freqüentemente sido questionada (HORVARTH, 1992).

Neste estudo preliminar foram avaliados quatro métodos de contribuição de grupos e modelos lineares para estimativa do ponto crítico de aproximadamente 240 compostos orgânicos de diferentes classes de compostos orgânicos. Dentre os métodos avaliados, o de Joback e Reid (1987) e o de Lydersen (1955) foram os que apresentaram os resultados mais satisfatórios para a estimativa da temperatura e da pressão crítica dos compostos compilados. Eles tiveram desempenhos similares para predição destas propriedades. Em média, apresentaram erros relativos inferiores a 1,2% e 4,5%, respectivamente para temperatura e pressão críticas. Para o cálculo do volume crítico o modelo linear obtido foi o mais satisfatório, apresentando erros relativos, em média, inferiores a 2,3%.

2. METODOLOGIA

2.1. Obtenção de propriedades

As propriedades críticas (temperatura, pressão e volume) de cerca de 240 compostos de diferentes classes orgânicas (hidrocarbonetos, haletos, oxigenados e nitrogenados) foram compiladas a partir de Perry, Green, Maloney (1999) e Poling, Prausnitz, O'Connell (2001), para uso na avaliação dos modelos de contribuição de grupos selecionados e dos modelos lineares obtidos.

2.2. Seleção e avaliação de modelos e métodos disponíveis na literatura

Foi feito um levantamento bibliográfico sobre métodos de estimativa de propriedades críticas de compostos orgânicos. Os métodos levantados foram avaliados quanto à sua aplicabilidade (simplicidade e exatidão) na predição das propriedades dos compostos compilados neste trabalho. Métodos de contribuição de grupos se mostraram bastante adequados sob tais aspectos. Dentre esses, os métodos de Lydersen (1955), Klinecicz e Reid (1984), Joback e Reid (1987) e Constantinou e Gani (1994) foram considerados os mais simples com boa acurácia, sendo assim, selecionados e utilizados na avaliação comparativa aqui proposta.

Os modelos de Lydersen (1955), Klinecicz e Reid (1984), e Joback e Reid (1987) são bastante fáceis de implementar e requerem, além da estrutura molecular como dado de entrada para as predições, apenas o ponto normal de ebulição na estimativa da temperatura crítica e o peso molecular do composto na predição da pressão crítica. Ressalte-se que uma das principais limitações desses métodos é o fato deles não distinguirem isômeros na estimativa das propriedades.

Os métodos de contribuição de grupos mencionados acima podem ser considerados de uso mais simples e, na aplicação aos dados compilados neste estudo, utilizaram até 34 subgrupos moleculares existentes nos compostos.

O método de Constantinou e Gani (1994), ao contrário, é de aplicação mais difícil, tendo se utilizado, neste estudo, somente grupos moleculares de primeira ordem. Mesmo assim, neste método, até 68 subgrupos moleculares foram utilizados para estimar as propriedades aqui estudadas.

2.3. Modelos lineares

Os modelos lineares (CG-RLM) obtidos para estimativa das propriedades em estudo foram determinados utilizando como variáveis de entrada os mesmos grupos definidos por Joback e Reid (1987) e que estavam presentes nos compostos compilados neste estudo. Foi utilizado o método dos mínimos quadrados para a regressão linear múltipla dos parâmetros. A Figura 1 apresenta os 34 grupos moleculares utilizados como variáveis de entrada nos modelos CG-RLM aqui propostos.

GRUPOS HIDROCARBÔNICOS ACÍCLICOS					GRUPOS OXIGENADOS				
– CH ₃	– CH ₂ –	> CH –	> C <	= CH ₂	– OH	– OH	– O –	– COO –	> CO
G1	G2	G3	G4	G5	G20	G21	G22	G23	G24
= CH –	= C <	= C =	≡ CH	≡ C –	– CHO	– COOH			
G6	G7	G8	G9	G10	G25	G26			
GRUPOS HIDROCARBÔNICOS CÍCLICOS					GRUPOS NITROGENADOS				
– CH ₂ –	> CH –	> C <	= CH –	= C <	– NH ₂	> NH	> N –	– CONH ₂	– CONH –
G11	G12	G13	G14	G15	G27	G28	G29	G30	G31
GRUPOS HALOGENADOS					– CON <	– C≡N	– NO ₂		
– F	– Cl	– Br	– I		G32	G33	G34		
G16	G17	G18	G19						

Figura 1 – Grupos moleculares de contribuição para compostos orgânicos

2.4. Avaliação da capacidade correlativa e preditiva dos modelos avaliados

A avaliação da habilidade correlativa e do poder preditivo dos modelos de contribuição de grupos selecionados e do modelo linear obtido foi realizada utilizando a média dos erros relativos, δ , o erro relativo máximo, δ_m , e o erro padrão de estimativa, S, na predição das constantes críticas para os compostos orgânicos compilados.

Os erros obtidos para os dados correlacionados com estes modelos foram calculados com o intuito de avaliar a linearidade da relação entre os grupos de contribuição selecionados e a propriedade considerada, bem como para compará-los aos modelos RLM obtidos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Correlação e predição da temperatura crítica de compostos orgânicos

Foi utilizado um total de 239 dados de temperatura crítica na avaliação dos modelos considerados neste estudo. Os valores mínimos e máximos de temperaturas críticas para os dados utilizados foram, respectivamente, 190,56 K e 924,85 K.

Ressalte-se que nenhum dos compostos compilados com temperaturas críticas apresentava os grupos moleculares G8, G13, G18, G19, G21, G28, G29, G30, G31, G32, G33 e G34. Por este motivo, o modelo CG-RLM obtido apresentava somente 23 coeficientes lineares, sendo o primeiro o termo independente da equação. A Tabela 1 dispõe esses coeficientes.

Foram determinados as médias dos erros relativos, os erros relativos máximos e os erros padrão de estimativa para o modelo RLM desenvolvido, como também para os modelos de contribuição de grupos de Lydersen (1955), Klucewicz e Reid (1984), Joback e Reid (1987) e de Constantinou e Gani (1994), aplicados aos dados compilados neste estudo e utilizados para estimativa de temperatura crítica. A Tabela 2 apresenta os parâmetros estatísticos mencionados.

Para predição da temperatura crítica dos compostos orgânicos compilados, os métodos de Joback e Reid (1987) e Lydersen (1955) apresentaram os melhores resultados, fornecendo os menores erros padrão de estimativa. O modelo de Klucewicz e Reid (1984) também demonstrou ser bastante satisfatório.

Tabela 1 – Coeficientes lineares do modelo CG-RLM para as temperaturas críticas

a₀	a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆	a₇	a₈	a₉	a₁₀	a₁₁
310.810	37.240	25.136	19.986	9.416	23.047	37.471	18.937	12.816	62.533	41.584	20.743
a₁₂	a₁₃	a₁₄	a₁₅	a₁₆	a₁₇	a₁₈	a₁₉	a₂₀	a₂₁	a₂₂	
40.443	33.307	-10.438	71.870	117.580	32.458	116.950	119.410	134.000	230.620	82.540	

Tabela 2 – Parâmetros estatísticos de avaliação dos modelos selecionados para estimativa da temperatura crítica.

MODELO	Temperatura crítica		
	δ (%)	δ_m (%)	S (K)
Lydersen (1955)	1,16	44,56	16,56
Klincewicz e Reid (1984)	1,20	46,80	17,04
Joback e Reid (1987)	1,13	44,76	16,49
Constantinou e Gani (1994)	2,86	50,80	22,90
CG-RLM	3,83	82,64	29,46

Comparando os erros padrão de estimativa do modelo CG-RLM com os erros dos métodos de contribuição de grupos selecionados da literatura, faz-se notória a superioridade dos modelos de contribuição de grupos frente ao modelo CG-RLM obtido. As Figuras 2 e 3 dispõem graficamente as temperaturas críticas observadas e as previstas, respectivamente, pelos modelos de contribuição de grupos e pelo modelo CG-RLM obtido. Estas figuras permitem avaliar a ótima representatividade dos modelos de contribuição de grupos avaliados frente aos dados experimentais.

3.2. Correlação e predição da pressão crítica de compostos orgânicos

Foram compilados 240 dados de pressão crítica para a avaliação dos modelos considerados neste estudo. Os valores mínimos e máximos de pressões críticas para os dados utilizados foram, respectivamente, de 12,10 bar e 81,40 bar.

Vale ressaltar que nenhum dos compostos compilados com pressões críticas apresentava os grupos moleculares G8, G13, G18, G19, G30, G31, G32 e G34. Por este motivo, o modelo CG-RLM obtido apresentava somente 27 parâmetros. A Tabela 3 relaciona os coeficientes ajustados na regressão linear múltipla.

A Tabela 4 mostra os parâmetros estatísticos de avaliação determinados para todos os modelos testados para predição da pressão crítica. A supremacia dos modelos de contribuição de grupos selecionados, excetuando-se o método proposto por Klincewicz e Reid (1984), quando comparada ao modelo obtido apenas por regressão linear múltipla fica evidente a partir da comparação das Figuras 4 e 5. Os modelos de Joback e Reid (1987) e de Lydersen (1955), mais uma vez, mostraram-se os mais satisfatórios para estimativa da propriedade avaliada.

A partir da Figura 4, faz-se notório o acentuado desvio obtido entre os valores calculados e experimentais para estimativa pressão crítica utilizando o modelo de Klincewicz e Reid (1984).

Tabela 3 – Coeficientes lineares do modelo CG-RLM para as pressões críticas

a₀	a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆	a₇	a₈
58.444	-5.213	-2.948	-3.392	-1.415	-4.517	-3.698	-5.021	-0.188
a₉	a₁₀	a₁₁	a₁₂	a₁₃	a₁₄	a₁₅	a₁₆	a₁₇
-3.094	-2.754	-5.309	-1.801	-1.897	-1.672	-1.029	3.918	8.413
a₁₈	a₁₉	a₂₀	a₂₁	a₂₂	a₂₃	a₂₄	a₂₅	a₂₆
-3.386	-5.816	-3.594	-2.518	-2.206	6.656	3.008	-1.360	-6.998

Tabela 4 – parâmetros estatísticos de avaliação dos modelos selecionados para estimativa da pressão crítica.

MODELO	Pressão crítica		
	δ (%)	δ_m (%)	S (bar)
Lydersen (1955)	4,20	48,65	3,07
Klincewicz e Reid (1984)	152,77	484,71	65,68
Joback e Reid (1987)	4,46	28,52	3,05
Constantinou e Gani (1994)	5,48	53,97	4,31
CG-RLM	9,67	117,34	4,67

3.3. Correlação e predição do volume crítico de compostos orgânicos

Utilizou-se um total de 203 dados experimentais compilados da literatura para a avaliação dos modelos CG-RLM desenvolvido e dos métodos de contribuição de grupos selecionados a partir da literatura para estimativa do volume crítico de compostos orgânicos. Os valores mínimos e máximos de volumes críticos para os dados utilizados foram, respectivamente, 99 cm³/mol e 1169 cm³/mol.

Ressalte-se que os compostos compilados com volumes críticos apresentavam somente os subgrupos moleculares G1, G2, G3, G4, G5, G6, G9, G10, G11, G12, G14, G15, G17, G20, G22, G23, G24, G25. Por este motivo, o modelo CG-RLM obtidos foi constituído por estes 18 grupos moleculares como parâmetros de regressão. A Tabela 5 mostra os coeficientes ajustados na regressão linear múltipla.

Tabela 5 – Coeficientes lineares do modelo CG-RLM para os volumes críticos.

a₀	a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆	a₇	a₈	a₉
23.078	62.435	56.047	42.001	26.931	54.801	45.481	41.737	36.239	46.814
a₁₀	a₁₁	a₁₂	a₁₃	a₁₄	a₁₅	a₁₆	a₁₇	a₁₈	
33.457	41.809	32.336	52.478	24.196	21.113	89.684	59.734	60.592	

Assim como para a temperatura e a pressão críticas, o modelo desenvolvido para predição dos volumes críticos também foi comparado a outros métodos de estimativa de propriedades, os resultados podem ser observados na Tabela 6.

A partir dos parâmetros estatísticos de avaliação podemos verificar a superioridade do modelo CG-RLM quando comparado aos outros modelos avaliados. Na avaliação destes parâmetros, pode-se considerar que os modelos de Joback e Reid (1987) e de Lydersen (1955) também forneceram correlações satisfatórios para estimativa da propriedade avaliada.

As Figuras 6 e 7, estas dispõem graficamente os volumes críticos observados e os previstos, respectivamente, pelos modelos de contribuição de grupos avaliados e pelo modelo linear obtido.

Tabela 6– Parâmetros estatísticos de avaliação dos modelos selecionados para estimativa do volume crítico.

MODELO	Volume crítico		
	δ (%)	δ_m (%)	S (cm ³ /mol)
Lydersen (1955)	2,68	28,39	14,85
Klincewicz e Reid (1984)	3,41	31,96	16,21
Joback e Reid (1987)	2,73	26,77	13,82
Constantinou e Gani (1994)	3,62	28,69	15,14
CG-RLM	2,21	27,24	10,75

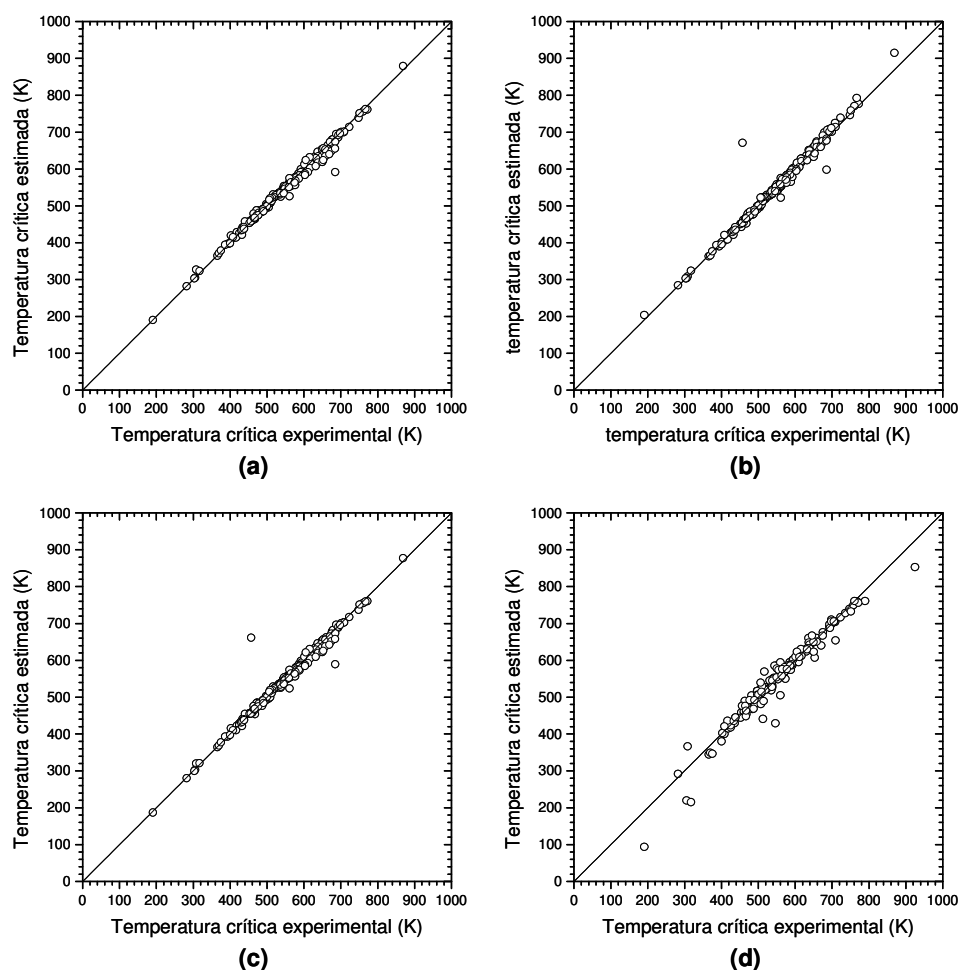


Figura 2 – temperatura crítica experimental versus temperatura crítica calculada usando: (a) Lydersen (1955); (b) Klincewicz e Reid (1984); (c) Joback e Reid (1987); (d) Constantinou e Gani (1994).

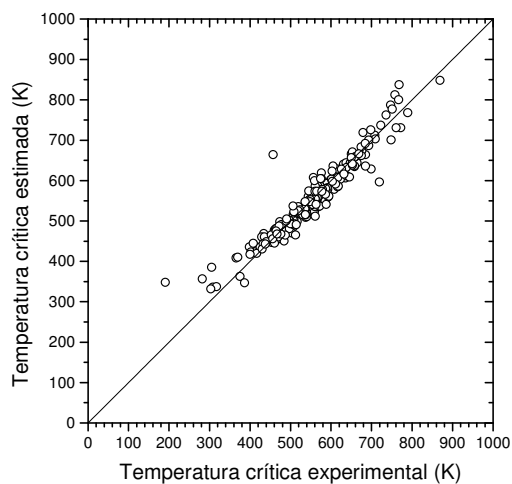


Figura 3 – temperatura crítica experimental versus temperatura crítica calculada usando CG-RLM

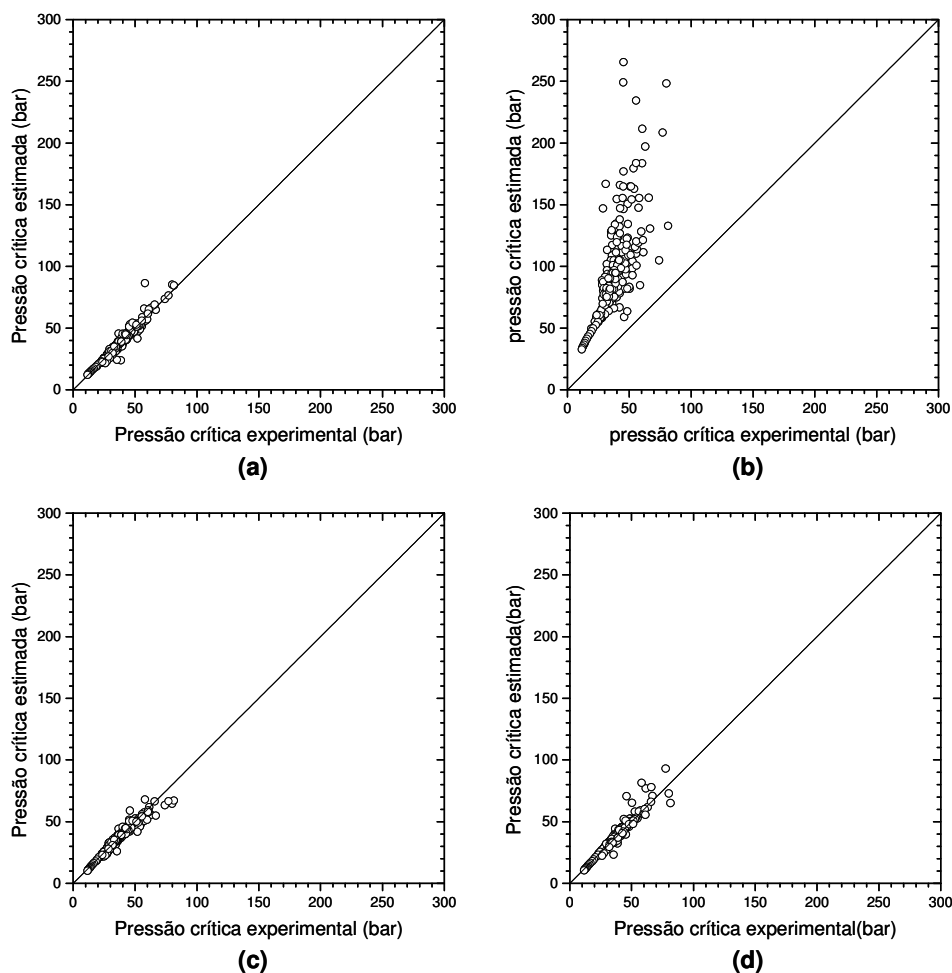


Figura 4 – pressão crítica experimental versus pressão crítica calculada usando: (a) Lydersen (1955); (b) Klinecicz e Reid (1984); (c) Joback e Reid (1987); (d) Constantinou e Gani (1994).

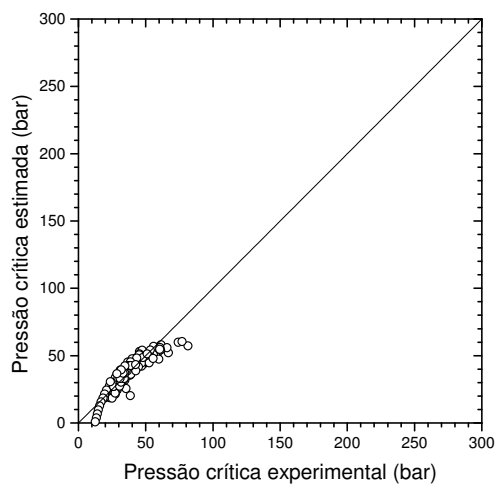


Figura 5 – pressão crítica experimental versus pressão crítica calculada usando o modelo CG-RLM.

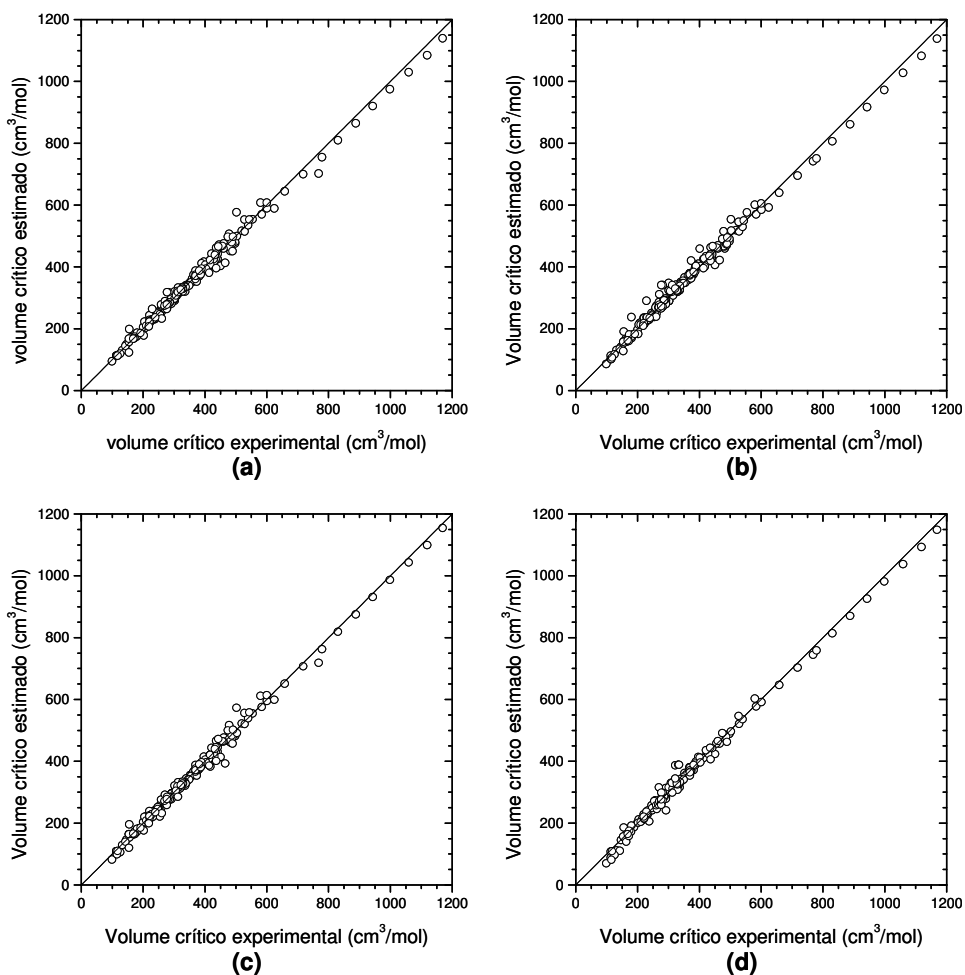


Figura 6 – volume crítico experimental versus volume crítico calculado usando: (a) Lydersen (1955); (b) Klinecicz e Reid (1984); (c) Joback e Reid (1987); (d) Constantinou e Gani (1994).

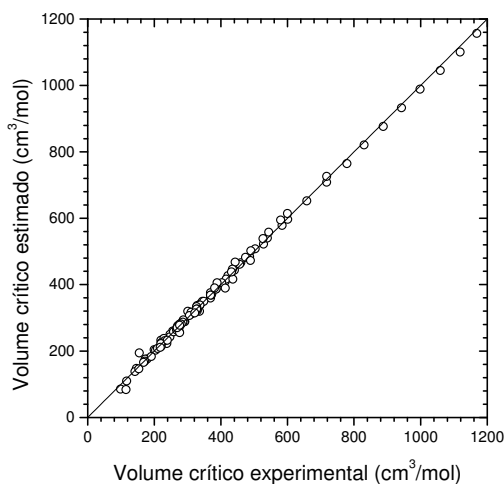


Figura 7 – volume crítico experimental versus volume crítico calculado usando CG-RLM

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada uma avaliação de métodos preditivos para as temperaturas, pressões e volumes críticos de vários compostos pertencentes a diferentes funções orgânicas. Também foram obtidos modelos, a partir de análises de regressão linear múltipla, para estimativa das propriedades avaliadas.

Apesar dos modelos obtidos a partir da técnica de regressão linear múltipla terem mostrado uma boa correlação e predição dos dados, os modelos de contribuição de grupos avaliados demonstraram sua superioridade para estimativa da maioria das propriedades aqui estudadas.

Os erros de estimativa para os modelos de Lydersen (1955) e de Joback e Reid (1987) foram inferiores a 5% para todas as propriedades avaliadas, mostrando-se bastante satisfatórios para este fim.

Os modelos de Klinecicz e Reid (1984) foram satisfatórios para a temperatura e o volume crítico, porém se mostraram inadequados para a estimativa de pressões críticas. Tal fato pode ser devido a uma grande diferença entre os compostos compilados neste estudo e os dados utilizados pelos autores para realizar a regressão dos parâmetros do seu modelo.

O método de Constantinou e Gani (1994), apesar de ser o único o modelo, dentre os avaliados, que possui o maior número de parâmetros de regressão e que considera algumas iterações entre os grupos, não demonstrou ser o melhor método para predição das propriedades críticas, contrariando as expectativas, tendo em vista que esse foi o método mais complexo, em relação aos outros estudados. Vale ressaltar que foram utilizados 68 grupos de contribuição.

Tendo em vista os resultados obtidos, podemos concluir que os modelos testados podem ser usados para muitas aplicações industriais, nas quais as propriedades são de difícil determinação experimental ou não são encontradas com facilidade na literatura.

REFERÊNCIAS

- CONSTANTINO, L.; GANI, R. **New group contribution method for estimating properties of pure compounds**. AIChE Journal, v. 40, p. 1697-1710, 1994.
- HORVARTH, A.L. **Molecular Design**. Amsterdam: Elsevier, 1992.
- JOBACK, K.G.; REID, R.C. **Estimation of pure-component properties from groupcontributions**. Chemical Engineering Communications, v. 57, p. 233-243, 1987.
- KLINCEWICZ, K.M.; REID, R.C. **Estimation of Critical Properties with Group-Contribution Methods**. AIChE Journal, v. 30, p. 137-142, 1984.

LYDERSEN, A.L. **Estimation of critical properties of organic compounds**. Coll. Eng. Univ. Winsconsin, Engineering Experimental Station Rept. 3, Madison, WI, 1955.

MARRERO-MOREJÓN, J.; PARDILLO-FONTDEVILA, E. **Estimation of Pure Compound Properties Using Group-Interaction Contributions**. AIChE Journal, v. 45, p. 615-621, 1999.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook** (CD ROM). Seventh Edition. New York: McGraw-Hill, 1999.

POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONNELL, J.P. **The properties of gases and liquids**. Fifth edition. New York: McGraw Hill, 2001.

TEJA, A.S.; LEE, D.R.; ANSELME, M. **Correlation of the critical properties of alkanes and alkanols**. Fluid Phase Equilibria, v. 56, p.153-169, 1990.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fomento financeiro através de bolsa de iniciação científica PIBIC/CNPq/CEFETCE.