

Saul G. d'Ávila e Luiz Stragevitch

Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Cx. P. 6066  
13084-100 - Campinas - SP

Using the so called Molecular Thermodynamics approach, strongly grounded on Statistical Thermodynamics, the Chemical Engineer is able to model multicomponent fluid systems containing complicated molecules which differ appreciably in size, shape and intermolecular forces. Presently, routine process calculations incorporate results of Statistical Thermodynamics such as the Molecular Principle of Corresponding States, virial equation, group contribution methods, Perturbation Theory, and many others. Advances in computing foresee practical uses for the well-established techniques of molecular simulation. Along the text, examples of application of Statistical Thermodynamics in Chemical Engineering are presented with a minimum theoretical backing.

Keywords: statistical thermodynamics; chemical engineering; thermodynamic properties.

## INTRODUÇÃO

Nos últimos trinta anos, os progressos teóricos e os avanços nas técnicas de cálculo possibilitados pelo uso dos computadores têm traduzido em realidade prática o potencial de aplicação da Termodinâmica Estatística na Engenharia Química. Este ramo da Termodinâmica, iniciado com os trabalhos pioneiros de L. E. Boltzmann e posteriormente sedimentado pelas contribuições de J. W. Gibbs, além de fornecer relações matemáticas úteis entre os valores das propriedades termodinâmicas dos materiais, em especial de fluidos, possibilita a compreensão de fenômenos que ocorrem a nível molecular, dos quais as propriedades macroscópicas de interesse para o Engenheiro são uma manifestação. Atualmente, as aplicações da Termodinâmica Estatística em Engenharia Química não estão mais limitadas aos tradicionais cálculos de propriedades termodinâmicas de gases ideais a partir de dados espectroscópicos, mas envolvem até o tratamento quantitativo de sistemas multicomponentes constituídos de moléculas complexas, de forma e de tamanho variáveis e que interagem entre si. Para aferir a atual importância da Termodinâmica Estatística, basta lembrar que o Princípio dos Estados Correspondentes Molecular, desenvolvido com base na Termodinâmica Estatística, fornece o embasamento teórico para a quase totalidade dos métodos de estimação e de correlação de propriedades termodinâmicas hoje utilizadas pelos Engenheiros Químicos, produzindo dados confiáveis a partir de poucas informações.

Por serem complexos os sistemas em que o Engenheiro está interessado, as simplificações são inevitáveis na abordagem termodinâmico-estatística e, portanto, somente um tratamento aproximado é possível. No entanto, se bem representadas as características essenciais do sistema quanto à estrutura e à interação entre as moléculas, um relaxamento conveniente do modelo quase sempre é possível, introduzindo-se parâmetros cujos valores são obtidos a partir de um mínimo de informação experimental. Esta metodologia utilitarista caracteriza a chamada Termodinâmica Molecular, responsável pela disseminação das técnicas de Termodinâmica Estatística na Engenharia Química, com excelentes resultados quanto à economia de recursos e de trabalho experimental. O texto de Prausnitz et al.<sup>1</sup> é considerada a obra clássica desta orientação.

Neste trabalho são apresentados alguns exemplos bem sucedidos de aplicação da Termodinâmica Estatística a cálculos

de interesse no estudo de processos químicos, demonstrando mais uma vez a grande abrangência da herança de L. E. Boltzmann. Nossa apresentação limita-se a modelos e técnicas que vêm sendo utilizadas para interpretar, correlacionar e estimar propriedades configuracionais de fluidos, que são aquelas que dependem das interações entre as moléculas do sistema, excluindo-se portanto, o tratamento de gases ideais.

## PROPRIEDADES CONFIGURACIONAIS

Usando os métodos da Termodinâmica Estatística, pode-se derivar todas as propriedades termodinâmicas de um sistema representativo de um fluido, considerando um conjunto de réplicas deste sistema com propriedades especificadas. O denominado conjunto canônico, caracterizado pelo número de moléculas  $N$ , pelo volume  $V$ , e a temperatura  $T$ , é o mais apropriado para o tratamento de fluidos (gases e líquidos) de interesse em Engenharia Química. A ligação entre as propriedades moleculares e o comportamento macroscópico do fluido é feita usando a função partição do conjunto,  $Q$ , definida como

$$Q(N, V, T) = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (1)$$

onde a soma engloba todos os sistemas do conjunto, sendo  $E_i$  a energia total do sistema  $i$ , e  $k$  a constante de Boltzmann.

A ligação entre a Termodinâmica Estatística e a descrição macroscópica é feita por

$$A(N, V, T) = -kT \ln Q(N, V, T) \quad (2)$$

que relaciona a energia livre de Helmholtz  $A$  do sistema à função partição  $Q$ . Todas as demais propriedades termodinâmicas são obtidas diferenciando a equação (2) em relação ao volume e à temperatura. Por exemplo, a pressão do sistema,  $P$ , é obtida por

$$P(N, V, T) = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} \quad (3)$$

Desse modo, conhecendo-se a função partição, pode-se estabelecer a relação  $P$ - $V$ - $T$  (equação de estado) do fluido.

Para calcular propriedades termodinâmicas de fluidos, é

conveniente se adotar a função partição canônica semi-clássica, que é fatorada em três contribuições,

$$Q(N, V, T) = Q_{\text{int}}(N, T)Q_{\text{cin}}(N, T)Q_{\text{conf}}(N, V, T) \quad (4)$$

onde  $Q_{\text{int}}(N, T)$  é a função partição interna,  $Q_{\text{cin}}(N, T)$  a função partição cinética, e  $Q_{\text{conf}}(N, V, T)$  a função partição configuracional. Maiores detalhes sobre a função partição canônica semi-clássica podem ser encontrados em livros-texto de Mecânica Estatística, como por exemplo, em Hill<sup>2</sup>. Assim sendo, das equações (3) e (4) conclui-se que o valor de uma propriedade termodinâmica qualquer é resultante de contribuições de natureza cinética, interna e configuracional.

A função partição configuracional é apropriada para calcular as chamadas propriedades configuracionais que são aquelas que dependem diretamente das forças de interação entre as moléculas.

Quando as forças que atuam entre as moléculas de um fluido puro são de natureza central, a função partição configuracional é dada por

$$Q_{\text{conf}} = \int \dots \int \exp \left( - \frac{\phi(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT} \right) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (5)$$

onde  $\phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  é a energia potencial total do sistema envolvendo as interações entre as  $N$  moléculas cujas posições são determinadas somente pelos vetores  $r_1, r_2, \dots, r_N$ .

Semelhantemente à equação (2), pode-se então escrever para a energia livre de Helmholtz configuracional,  $A^{\text{conf}}(N, V, T)$ ,

$$A^{\text{conf}}(N, V, T) = -kT \ln Q_{\text{conf}}(N, V, T) \quad (6)$$

e, de acordo com a equação (3), para a equação  $P$ - $V$ - $T$  do fluido,

$$P = P^{\text{conf}} = kT \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{conf}}}{\partial V} \right)_{N, T} \quad (7)$$

Portanto, a pressão é uma propriedade configuracional típica cujo valor é determinado em última análise pelas interações a nível molecular.

## PRINCÍPIO DOS ESTADOS CORRESPONDENTES MOLECULAR

A modelagem de um fluido real não é uma tarefa trivial, e muitas vezes em cálculos de Engenharia é conveniente se lançar mão do Princípio dos Estados Correspondentes Molecular (PECM), desenvolvido por Pitzer<sup>3</sup> e Guggenheim<sup>4</sup>. No PECM, a função semi-clássica é adotada para representar o conjunto canônico do fluido, propondo-se que a energia potencial total seja igual à soma das energias de interação entre todos os pares de moléculas, separadas por uma distância  $r_{ij}$ . Adicionalmente, supõe-se que o potencial intermolecular depende apenas da distância  $r_{ij}$ , ou seja, as forças intermoleculares são centrais, como ocorre nos gases nobres.

De acordo com o PECM, existe uma forma universal da função partição configuracional  $Q^*$ ,

$$Q^*(V^*, T^*) = \frac{Q_{\text{conf}}}{\sigma^{3N}} \quad (8)$$

que depende apenas do volume e da temperatura, reduzidos por parâmetros característicos da molécula do fluido,

$$V^* = \frac{V}{N\sigma^3}, T^* = \frac{\epsilon}{kT} \quad (9)$$

Usualmente, os parâmetros  $\sigma$  e  $\epsilon/k$  são identificados, respectivamente, com o diâmetro da molécula e o mínimo da função que representa o potencial intermolecular. Para misturas, a forma da equação (8) é mantida, com parâmetros  $\sigma_{ij}$  e  $\epsilon_{ij}/k$  referentes à interação entre as moléculas  $i$  e  $j$ .

Para estender o PECM a moléculas apolares mais complicadas cujo potencial não fosse central, Pitzer introduziu o fator acêntrico  $\omega$ , facilmente obtido a partir de dados de pressão de vapor. Adicionalmente, ao relacionar os parâmetros moleculares  $\sigma$  e  $\epsilon/k$  ao volume crítico e à temperatura crítica, respectivamente, Pitzer não só estabeleceu o paralelismo do PECM com o Princípio dos Estados Correspondentes clássico de van der Waals, mas viabilizou a aplicação do PECM à predição de praticamente todas as propriedades termodinâmicas de interesse do Engenheiro Químico. Assim, de acordo com Pitzer, uma propriedade termodinâmica qualquer,  $M$ , de um fluido apolar, pode ser expressa como uma função linear do fator acêntrico na forma

$$M(P_r, T_r) = M^{(0)} + \omega M^{(1)}(P_r, T_r) \quad (10)$$

onde  $M^{(0)}$  e  $M^{(1)}$  são correlacionados, respectivamente, a dados experimentais de gases nobres e de compostos cujas propriedades são bem conhecidas. Pelo PECM, a equação (10) é válida para qualquer substância, podendo ser estendida para prever propriedades de mistura. Na equação (10)  $P_r = P/P_c$  e  $T_r = T/T_c$ , sendo  $P_c$  e  $T_c$  a pressão e a temperatura crítica, respectivamente.

Um bom exemplo da versatilidade do PECM é dado na Figura 1, onde é mostrado o diagrama pressão-entalpia de um gás natural com 10 componentes, cobrindo uma ampla faixa de temperatura. As linhas cheias mostram os valores preditos usando a correlação de Lee-Kesler<sup>5</sup>, desenvolvida com base no PECM. A boa concordância com os dados experimentais indica a adequação da correlação para uso em projetos de instalações industriais envolvendo misturas de gases. Como dados de entrada, a correlação exige apenas as constantes críticas e o fator acêntrico de cada componente puro, bem como parâmetros característicos de interação binária. Além da entalpia, podem ser calculadas todas as demais propriedades termodinâmicas de interesse, como o fator de compressibilidade, entropia, capacidade calorífica e fugacidade.

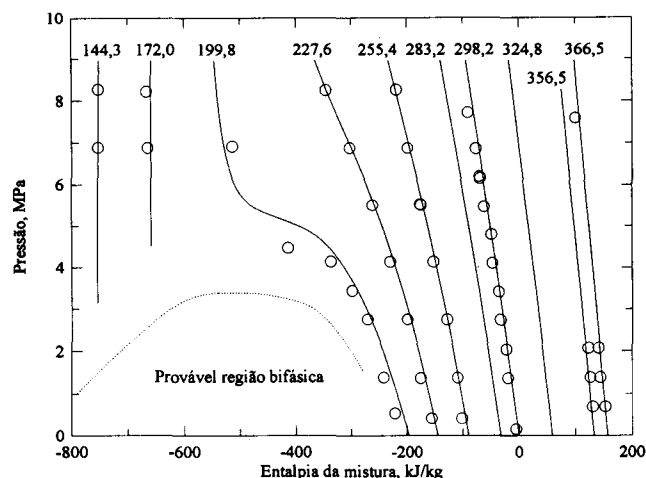


Figura 1. Diagrama pressão-entalpia para uma mistura de gás natural contendo 0,6% de nitrogênio, 95,79% de metano, 3,0% de etano, 0,39% de propano, 0,07% de n-butano, 0,07% de iso-butano, 0,01 de n-pentano, 0,03 de iso-pentano, 0,025% de 3-metilpentano e 0,015% de 2-metilhexano (porcentagens molares). Os círculos são os dados experimentais<sup>6</sup> e as curvas foram calculadas usando a correlação de Lee-Kesler<sup>5</sup>. A temperatura de cada isoterma, em Kelvin, é mostrada na parte superior do diagrama.

## EQUAÇÕES P-V-T

As equações P-V-T são uma forma conveniente de exprimir o comportamento termodinâmico de fluidos reais, pois, a partir delas consegue-se calcular todas as demais propriedades do sistema se se conhecer adicionalmente a sua capacidade calorífica no estado gasoso ideal. Por propiciar uma maneira simples e direta de se obter equações P-V-T (equação 7), a Termodinâmica Estatística tem se tornado a ferramenta por excelência para desenvolver novas equações de estado apropriadas para representar gases não ideais e líquidos, envolvendo inclusive moléculas complexas com fortes interações intermoleculares.

A equação virial é a relação P-V-T oriunda dos métodos da Termodinâmica Estatística mais conhecida pelos Engenheiros Químicos, sendo atualmente a preferida para representar gases puros e suas misturas a pressões baixas e moderadas. Nestas condições, para modelar o gás, é suficiente considerar apenas as interações das moléculas tomadas duas a duas e, em situações especiais, três a três. A equação virial expressa o fator de compressibilidade Z na forma de uma série de potências de  $1/V$ , com coeficientes viriais B, C, ..., que se relacionam diretamente aos potenciais de interação entre as moléculas constituintes do sistema,

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (11)$$

onde R é a constante universal dos gases. Na equação (11), o segundo coeficiente virial B reflete a interação entre duas moléculas do gás, o terceiro coeficiente virial C a interação entre três moléculas, e assim por diante. A dependência dos coeficientes viriais com a composição resulta diretamente do desenvolvimento teórico. Por exemplo, no caso do segundo coeficiente virial de uma mistura cuja composição é dada pelas frações molares  $y_i$  tem-se

$$B(T, y_1, y_2, \dots, y_m) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij}(T) \quad (12)$$

Na equação (12),  $B_{ij}(T)$  expressa a contribuição à não idealidade do gás da interação entre duas moléculas quaisquer i e j, presentes na mistura multicomponente. O número de componentes da mistura é denotado por m.

A teoria mostra também que os coeficientes viriais estão relacionados diretamente à energia potencial intermolecular  $\phi_{ij}$ . Para o caso de duas moléculas simples, apolares, de potencial central,

$$B_{ij}(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} (1 - e^{-\phi_{ij}(r)/kT}) r^2 dr \quad (13)$$

onde r é a separação intermolecular e  $N_A$  o número de Avogadro. Desta forma, dispondo-se da função potencial, é possível se calcular coeficientes viriais a partir de parâmetros puramente moleculares.

A falta de potenciais realistas para representar moléculas complexas, inclusive polares, tem conduzido ao desenvolvimento de correlações baseadas no PECM para se obter coeficientes viriais, viabilizando o emprego da equação virial na predição de propriedades termodinâmicas de interesse para o Engenheiro. Por exemplo, a correlação de Hayden-O'Connell<sup>7</sup> para o segundo coeficiente virial combina o PECM com a teoria química de associação para fornecer os coeficientes de fugacidade de misturas gasosas de acordo com a equação virial truncada, empregados no cálculo de constantes de equilíbrio líquido-vapor, indispensáveis na simulação de processos de destilação multicomponente. Na Figura 2 é mostrado o diagrama de fases da mistura água/

ácido acético a 53,3 kPa. A curva pontilhada mostra uma tentativa de se correlacionar os dados experimentais desprezando-se a não-idealidade da fase vapor, ou seja, negligenciando-se o efeito das forças intermoleculares, o que pode levar a sérios erros no projeto ou na simulação de torres de destilação para a separação desta mistura. O resultado correto é mostrado pela curva cheia, obtida usando-se a equação virial truncada para representar a fase vapor, com os segundos coeficientes viriais preditos pela correlação de Hayden-O'Connell<sup>7</sup>. Neste caso, mesmo a pressões baixas como 53,3 kPa, os efeitos de associação são pronunciados, como indicam os valores dos coeficientes de fugacidade mostrados na parte superior da Figura 2.

Como nos gases densos e em líquidos cada molécula interage com um número muito grande de moléculas vizinhas, da ordem de 10, a extensão da equação virial a estas modalidades de fluidos fica inviável, tendo-se de recorrer a outras alternativas para se obter equações P-V-T adequadas, como por exemplo os modelos baseados na Teoria da Perturbação<sup>9</sup>. Com esta teoria, as propriedades de um fluido real são obtidas perturbando-se o potencial intermolecular de um fluido de referência, de modo que a função partição é expressa na forma de uma série de potências. Os resultados da modelagem dependem da escolha judiciosa do sistema de referência, cujas propriedades devem ser bem estabelecidas. Uma referência usual é o chamado fluido de esferas duras, onde só atuam forças repulsivas. Neste caso, a perturbação serve para introduzir os efeitos das forças de atração, de modo a completar a modelização do fluido real.

Uma teoria de perturbação que tem encontrado aplicação em Engenharia Química é a Teoria da Cadeia Dura Perturbada, conhecida pela sigla inglesa PHCT (de Perturbed-Hard-Chain Theory), da qual resulta a chamada equação PHCT. A equação PHCT pode ser usada para calcular propriedades de fluidos e de suas misturas contendo moléculas pequenas e grandes, incluindo-se polímeros, em toda a faixa

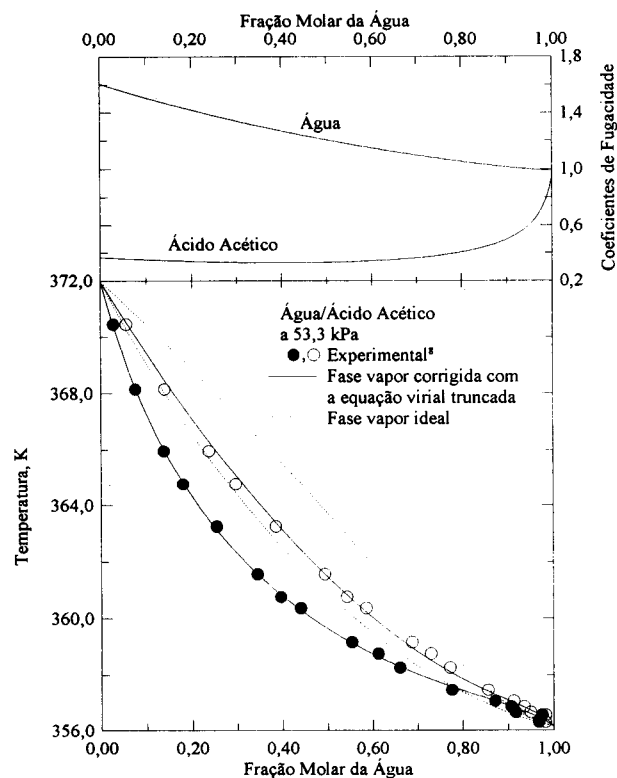


Figura 2. Equilíbrio líquido vapor e coeficientes de fugacidade para o sistema água/ácido acético a 53,3 kPa.

de densidades, ou seja, a teoria se aplica tanto a gases como a líquidos.

A equação de estado PHCT tem como ponto de partida a função partição generalizada de van der Waals<sup>10</sup> na forma

$$Q = \frac{1}{N!} \left( \frac{V_f}{\Lambda^3} \right)^N \left( \frac{V_f}{V} \right)^{N(c-1)} \exp \left( - \frac{NE_0}{2kT} \right) [f(T)]^N \quad (14)$$

onde  $\Lambda$  é o comprimento de onda de de Broglie,  $V_f$  o volume livre,  $E_0$  o potencial,  $c$  é um parâmetro para corrigir as aproximações feitas quanto aos movimentos de rotação e vibração, e  $f(T)$  é uma função somente da temperatura. A equação P-V-T resultante é estruturada de forma tal que ficam evidentes, separadamente, os efeitos de repulsão e de atração entre as moléculas no fator de compressibilidade. Assim, de uma maneira simplificada, pode-se escrever que

$$Z = 1 + c (Z_{rep} + Z_{atr}) \quad (15)$$

sendo  $Z_{rep}$  e  $Z_{atr}$ , respectivamente, as contribuições à não-idealidade devido às forças de repulsão e de atração. O termo de repulsão é função do volume livre disponível para o deslocamento das moléculas, enquanto que o termo de atração essencialmente fica na dependência da estruturação das moléculas e, portanto, da energia potencial.

Várias formas das equações de estado PHCT surgem conforme seja a escolha dos modelos para expressar o volume livre e o potencial intermolecular. Por exemplo, a teoria original de Beret e Prausnitz<sup>10</sup> adota a expressão de Carnahan-Starling<sup>11</sup> das esferas rígidas para expressar a contribuição do volume livre, e os resultados de Alder et al.<sup>12</sup> de simulação molecular do fluido de potencial do poço quadrado para representar o termo atrativo. Outros autores têm utilizado o potencial de Lennard-Jones no termo atrativo<sup>13</sup> ou mesmo substituindo este termo por uma expressão simples baseado no modelo de composição local para moléculas do poço quadrado<sup>14</sup>. A Figura 3 mostra resultados obtidos com a equação PHCT simplificada de Kim et al.<sup>14</sup> no cálculo do diagrama isotérmico da mistura dióxido de carbono/n-decano a 377,59 K onde as moléculas são de tamanhos bem diferentes. A curva foi construída a partir dos parâmetros moleculares  $\sigma$ ,  $\epsilon/k$  e  $c$  de cada componente puro, e de um parâmetro binário  $k_{12}$ . Uma melhor concordância entre os dados experimentais e calculados pode ser conseguido na região crítica com valores de  $k_{12}$  ajustados aos pontos nesta parte do diagrama.

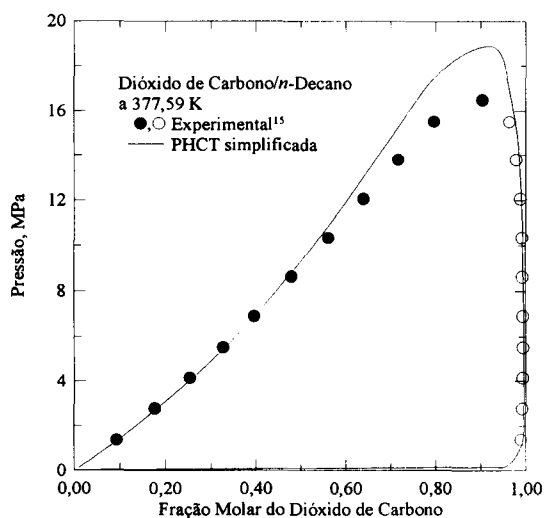


Figura 3. Diagrama de fases do sistema dióxido de carbono/n-decano a 377,59 K.

Muitas outras modificações e simplificações da teoria PHCT têm sido propostas, estendendo sua aplicação a sistemas complexos contendo moléculas polares e fortemente polares, com componentes supercríticos e mesmo na presença de eletrólitos. Desta maneira, as possibilidades de aplicação da teoria se ampliam, podendo contribuir na solução de problemas importantes, como na simulação de reservatórios de petróleo, na separação de moléculas de alto peso molecular, na predição da solubilidade de gases leves em polímeros, no desenvolvimento de combustíveis a partir de matérias-primas alternativas como carvão e biomassa, e em muitos outros casos. Nos últimos anos, o uso dessa classe de equações em Engenharia Química vem se popularizando, de modo que hoje pelo menos em um grande simulador comercial a equação de estado PHCT já pode ser utilizada em cálculos rotineiros.

## COEFICIENTES DE ATIVIDADE EM MISTURAS LÍQUIDAS

Em cálculos de equilíbrio envolvendo fases líquidas nem sempre o emprego exclusivo de equações P-V-T apresenta resultados satisfatórios, principalmente porque as propriedades termodinâmicas calculadas a partir destas equações têm como referência o estado gasoso ideal, cuja densidade é muito afastada daquela normalmente encontrada nos líquidos. Desta maneira, nos cálculos de processos de separação por destilação e absorção, é freqüente se manter a equação P-V-T apenas para representar a fase gasosa, usando-se o recurso de coeficientes de atividade para calcular as propriedades do líquido. Os coeficientes de atividade expressam numericamente o afastamento do sistema das condições de solução líquida ideal que, microscopicamente, corresponde à situação onde as moléculas do líquido são indistinguíveis quanto à forma e tamanho, e interagem de tal forma que se dispõem de forma aleatória. A Termodinâmica Macroscópica relaciona diretamente o coeficiente de atividade de um componente  $i$ ,  $\gamma_i$ , em uma mistura com a energia livre de Gibbs excedente molar,  $G^E$ , outra propriedade adequada para expressar o grau de não-idealidade de uma solução,

$$RT \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (nG^E)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j \neq i}, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (16)$$

onde  $n_i$  é o número de moles do componente  $i$ , e  $n$  o número total de moles na solução líquida.

Adotando representações simplificadas da estrutura dos líquidos, a Termodinâmica Estatística é capaz de fornecer funções partição tanto de sistemas ideais como de misturas não-ideais onde o líquido é estruturado e as moléculas podem diferir em forma e tamanho. Para um sistema com  $N_1, N_2, \dots$  moléculas no volume  $V$  e temperatura  $T$ , a energia livre de Helmholtz excedente é

$$\begin{aligned} A_{V,T}^E &= A(N_1, N_2, \dots, V, T) - A^{id}(N_1, N_2, \dots, V, T) \\ &= -kT \ln Q(N_1, N_2, \dots, V, T) - kT \ln Q^{id}(N_1, N_2, \dots, V, T) \\ &= -kT \ln Q(N_1, N_2, \dots, V, T) - kT \sum_i \ln Q_i(N_i, V_i, T) - kT \sum_i N_i \ln x_i \end{aligned} \quad (17)$$

onde  $Q$  é a função partição da mistura multicomponente,  $Q_i$  é a função partição do sistema com as  $N_i$  moléculas do componente  $i$ , cuja fração molar na mistura,  $x_i$ , é dada por  $N_i / \sum_j N_j$ . Como nos líquidos os efeitos volumétricos de mistura normalmente podem ser desprezados, a aproximação  $G_{P,T}^E \approx A_{V,T}^E$  se justifica, e os coeficientes de atividade podem ser obtidos diretamente da função partição.

Nos últimos vinte e cinco anos, tem sido expressiva a contribuição da Termodinâmica Estatística na modelagem de misturas líquidas. Durante os anos setenta, foram explorados principalmente os conceitos da teoria do reticulado, da aproximação quase-química de Guggenheim, da composição local, e da teoria dos dois líquidos para gerar equações de coeficientes de atividade em misturas multicomponentes. Como exemplos destes modelos pode-se citar as equações de Wilson<sup>16</sup>, NRTL<sup>17</sup>, e UNIQUAC<sup>18</sup>, hoje incorporadas às rotinas de projeto e de simulação de processos de separação por contato entre fases. Estas equações apresentam parâmetros relacionados às interações moleculares binárias e, como são oriundas de modelos simplificados, têm de ser obtidos a partir de um mínimo de informação experimental, quase sempre dados de equilíbrio de fases de sistemas binários. As expressões para sistemas multicomponentes incorporam parâmetros binários e, em alguns casos, parâmetros de componentes puros, fornecendo normalmente predições das concentrações no equilíbrio adequadas ao uso em projeto de processos. Os modelos de coeficientes de atividade têm se mostrado eficientes para tratar sistemas com componentes desde apolares até fortemente polares e que diferem em forma e tamanho. Entretanto, esses modelos têm sua aplicabilidade restringida a situações de pressões baixas e moderadas.

A busca de métodos com caráter mais acentuadamente preditivo para os coeficientes de atividade tem motivado várias tentativas de associar os modelos aproximados de líquidos ao conceito de contribuição de grupos<sup>19</sup>. Por este conceito, as propriedades de um composto podem ser preditas somando-se as contribuições a esta propriedade dos vários grupos presentes na molécula. Uma mistura real é encarada então como uma solução de grupos que interagem entre si como se fossem entidades independentes de sua posição na molécula. Estas interações são quantificadas por meio de parâmetros cujos valores são obtidos a partir de dados experimentais de alguns poucos sistemas escolhidos. A escolha dos grupos é crucial para o sucesso do método e usualmente têm sido feita de forma aleatória. Entretanto, recentemente Wu e Sandler<sup>20</sup> mostraram que a da Mecânica Quântica pode ajudar na definição dos grupos, aproximando mais um pouco do objetivo maior de se obter as propriedades a partir de parâmetros puramente moleculares.

Dois procedimentos de contribuição de grupos que têm sido empregados em praticamente todos os tipos de problemas de equilíbrio de fases são os métodos UNIFAC<sup>21</sup>, baseado na equação UNIQUAC<sup>18</sup>, e o método ASOG<sup>22</sup>, desenvolvido a partir da equação de Wilson<sup>16</sup>. Estes métodos têm se tornado uma ferramenta valiosa para os Engenheiros Químicos pois fornecem informações sobre misturas para as quais nenhum dado experimental está disponível, sendo especialmente adequados para uso nas atividades de desenvolvimento de novos processos e em análises de viabilidade técnico-econômica.

A exemplo dos modelos simplificados de líquidos, os métodos UNIFAC e ASOG servem para prever coeficientes de atividade de sistemas com compostos polares e apolares, existindo extensões para tratar moléculas grandes tais como polímeros<sup>23</sup>. Como exemplo de aplicabilidade destes métodos, a Figura 4 mostra o diagrama de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário n-heptano/etilbenzeno/sulfolane a 312,57 K, de interesse em estudos de extração de aromáticos. A curva cheia foi calculada com os coeficientes de atividade preditos pelo método ASOG. Já a Figura 5 ilustra a aplicação de um método de contribuição de grupos a misturas contendo polímeros. São mostradas as atividades do benzeno em duas soluções poliméricas com poliisopreno e poliisobutileno, cujas curvas foram calculadas usando a extensão de Oishi e Prausnitz<sup>23</sup> do método UNIFAC (UNIFAC-FV na

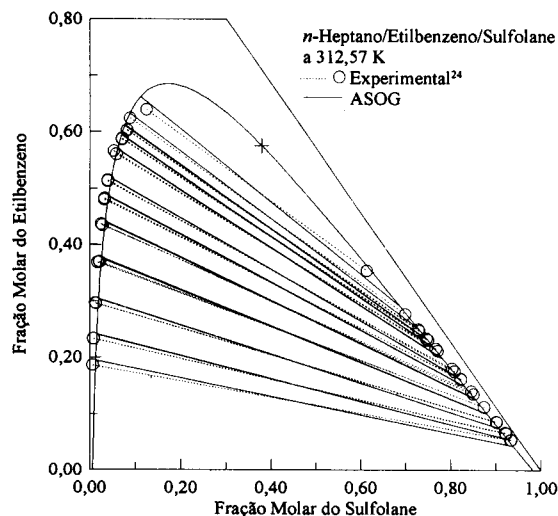


Figura 4. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema n-heptano/etilbenzeno/sulfolane a 312,57 K.

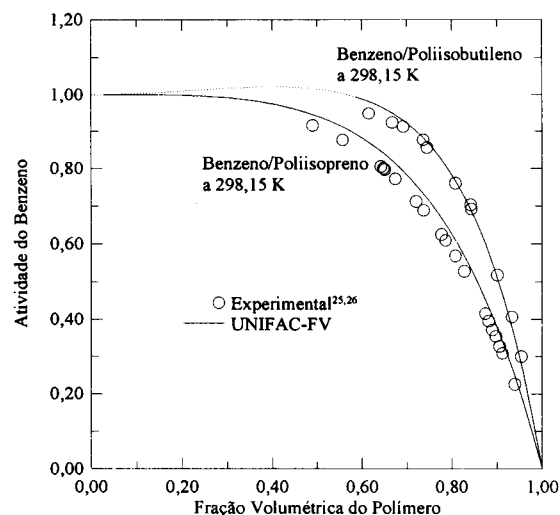


Figura 5. Atividades do benzeno em soluções poliméricas.

Figura 5). Esta extensão a sistemas poliméricos é adequada para uso em cálculos de vários processos da indústria de tintas e adesivos.

Equações de coeficientes de atividade com possibilidades essencialmente preditivas podem resultar de modelos de fluidos bem fundamentados a nível molecular. Por exemplo, adotando a expressão de Carnahan-Starling de esferas duras para o volume livre e a expressão simples de Lee e Sandler<sup>27</sup> para o potencial  $E_0$  baseado no fluido do poço quadrado, uma nova expressão de energia livre de Helmholtz excedente resulta da equação (17), considerando ainda  $c = 1$  na função partição generalizada de van der Waals da equação (14). Um resultado preliminar obtido com este novo modelo simples (denominado aqui de EDPQ, Esferas Duras-Poço Quadrado), porém, melhor embasado teoricamente, é mostrado na Figura 6, onde foi predito o diagrama de fases para o sistema ciclohexano/2-butanona a 101,3 kPa, que apresenta ponto de azeotropia. Os parâmetros  $\sigma$  e  $\epsilon/k$  de componente puro foram estimados a partir de dados experimentais de segundo coeficiente virial, de acordo com a equação (13), e nenhum parâmetro binário obtido a partir dos dados da mistura foi empregado.

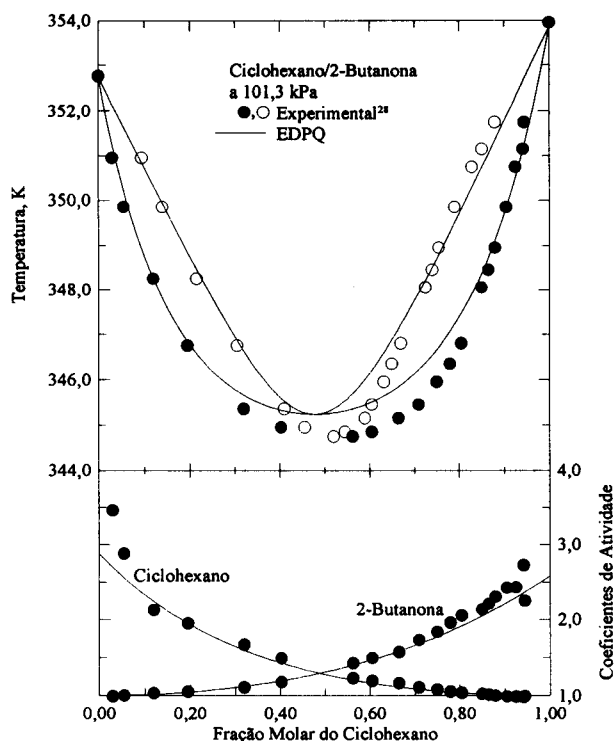


Figura 6. Equilíbrio líquido-vapor e coeficientes de atividade para o sistema ciclohexano/2-butanona a 101,3 kPa.

## PERSPECTIVAS

As possibilidades de aplicação da Termodinâmica Estatística em Engenharia Química não estão esgotadas, pois apesar do sucesso da abordagem da Termodinâmica Molecular, ainda estamos bastante longe de alcançar o objetivo de obter propriedades termodinâmicas dos sistemas macroscópicos usando apenas informações moleculares e/ou atômicas. A pesquisa nesta direção continua ativa, seja na busca de melhores sistemas de referência, seja no refinamento e aperfeiçoamento dos métodos de predição existentes.

Os grandes avanços a serem conseguidos no futuro, como sempre, terão como base os resultados da Física Molecular e da Mecânica Estatística. A disponibilidade de computadores poderosos tem permitido nos últimos anos progressos significativos no emprego da dinâmica molecular e do método de Monte Carlo na obtenção de propriedades configuracionais de gases densos e de líquidos. Na dinâmica molecular, as equações do movimento de um número reduzido de moléculas que interagem entre si são resolvidas, fornecendo suas posições e momenta em um dado tempo, informações que, de acordo com a Termodinâmica Estatística, por um processo de média, fornecem as propriedades termodinâmicas dos fluidos. Apesar do número pequeno de moléculas envolvidas, os resultados podem ser extrapolados com segurança para sistemas macroscópicos, cujo número de moléculas é da ordem de  $10^{23}$ . No método de Monte Carlo geram-se configurações moleculares que são selecionadas com uma frequência proporcional ao fator de Boltzmann,  $\exp(-\phi/kT)$ , onde  $\phi$  é o potencial. O processo de média é realizado sobre todas as configurações, dando-se igual peso a cada uma delas. Ambos os métodos produzem o mesmo resultado.

Para se corroborar as perspectivas positivas da técnica de Monte Carlo, a Figura 7 compara o diagrama de fases experimental do sistema metano/benzeno a 501,15 K com o simulado<sup>29</sup>, onde foram empregados apenas parâmetros de Lennard-Jones para os sítios de cada molécula. Embora as

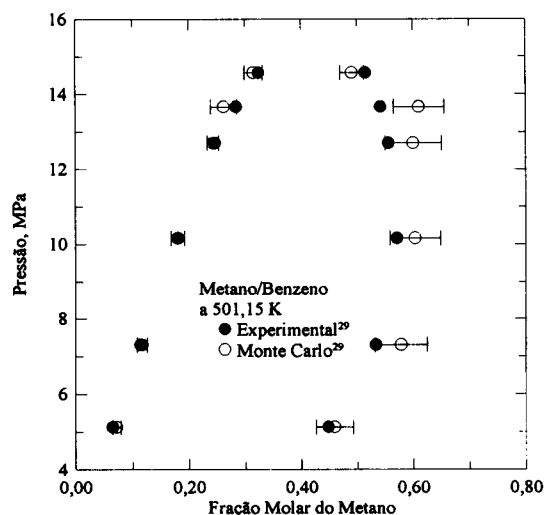


Figura 7. Diagrama de fases do sistema metano/benzeno a 501,15 K a altas pressões.

correlações baseadas no PECM e a equação PHCT possam produzir resultados melhores com muito menos esforço em sistemas de hidrocarbonetos, os resultados conseguidos nos últimos anos são muito promissores e justificam o investimento nesta linha de investigação.

Os tempos de computação exigidos pelos métodos de dinâmica molecular e Monte Carlo parece constituir a maior dificuldade do emprego destes procedimentos em Engenharia nos próximos anos. Atualmente, dependendo da complexidade das moléculas, são necessárias várias horas, mesmo em supercomputadores, para se obter propriedades de componente puro. Evidentemente, quando se pensa em cálculos envolvendo misturas de 10 ou mais componentes que caracterizam os problemas em Engenharia Química, a inviabilidade fica patente. No entanto, a curto e médio prazo estas técnicas poderão se constituir em uma ferramenta de valor inestimável para gerar informações sobre fluidos complexos, como por exemplo aqueles de interesse em bioengenharia, diminuindo o investimento em trabalho experimental e permitindo o aperfeiçoamento das modelagens existentes, dentro da abordagem da Termodinâmica Molecular.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às Engenheiras A. L. F. de Moraes e V. M. Wendhausen pela colaboração na elaboração dos exemplos.

## REFERÊNCIAS

1. Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G.; "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2ª ed., Prentice-Hall; Englewood Cliffs, New Jersey (1986).
2. Hill, T. L.; "An Introduction to Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley; Reading, Massachusetts (1960).
3. Pitzer, K. S.; *J. Chem. Phys.* (1939), 7, 583.
4. Guggenheim, E. A.; *J. Chem. Phys.* (1945), 13, 253.
5. Lee, B. I.; Kesler, M. G.; *AIChE J.* (1975), 21, 510.
6. Gregory, D. P.; Djordjević, L.; Kao, R.; Anderson, G. L.; "Thermodynamic Properties of a Lean Natural Gas at Cryogenic Conditions", American Gas Association, Project BR-4-8, Technical Report No. 11, Arlington, Virginia (1971).
7. Hayden, J. G.; O'Connell, P. O.; *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* (1975), 14(3), 209.

8. Gmehling, J.; Onken, U.; "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA, Frankfurt (1977), I, 123.
9. Reed, T. M.; Gubbins, K. E.; "Applied Statistical Mechanics", McGraw-Hill, New York (1973).
10. Beret, S.; Prausnitz, J. M.; *AIChE J.* (1975), **21**(6), 1123.
11. Carnahan, N. F.; Starling, K. E.; *J. Chem. Phys.* (1969), **51**, 635.
12. Alder, B. J.; Young, D. A.; Mark, M. A.; *J. Chem. Phys.* (1972), **56**, 3013.
13. Morris, W. O.; Vilmachand, P.; Donohue, M. D.; *Fluid Phase Equilib.* (1987), **32**, 103.
14. Kim, C. H.; Vilmachand, P.; Donohue, M. D.; Sandler, S. I.; *AIChE J.* (1986), **32**(10), 726.
15. Reamer, H. H.; Sage, B. H.; *J. Chem. Eng. Data* (1963), **4**, 508.
16. Wilson, G. M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1964), **86**, 127.
17. Renon, H.; Prausnitz, J. M.; *AIChE J.* (1968), **14**, 135.
18. Abrams, D.; Prausnitz, J. M.; *AIChE J.* (1975), **21**, 116.
19. Wilson, G. M.; Deal, C. H.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1962), **1**, 20.
20. Wu, H. S.; Sandler, S. I.; *Ind. Eng. Chem. Res.* (1991), **30**, 881.
21. Fredeslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M.; *AIChE J.* (1975), **21**, 1086.
22. Derr, E. L.; Deal, C. H.; *Ind. Eng. Chem., Symp. Ser.* (1969), **32**, 40.
23. Oishi, T.; Prausnitz, J. M.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* (1978), **17**(3), 333.
24. Hauschild, T.; Knapp, H.; *J. Solution Chem.* (1991), **20**(1), 125.
25. Eichinger, B. E.; Flory, P. J.; *Trans. Faraday Soc.* (1968), **64**, 2035.
26. Eichinger, B. E.; Flory, P. J.; *Trans. Faraday Soc.* (1968), **64**, 2053.
27. Lee, K.-H.; Sandler, S. I.; *Fluid Phase Equilib.* (1987), **34**, 113.
28. Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W.; "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA, Frankfurt (1977), I(3,4), 297.
29. de Pablo, J. J.; Bonnin, M.; Prausnitz, J. M.; *Fluid Phase Equilib.* (1992), **73**, 187.

**Publicação financiada pela FAPESP**