

## VOLUME PARCIAL MOLAR DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS FORMADAS POR MOLÉCULAS POLARES CALCULADO PELO MODELO PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON

Alessandro Cazonatto Galvão<sup>1</sup>, Rafael Henrique Schneider<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Orientador, Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química –  
alessandro.galvao@udesc.br

<sup>2</sup> Acadêmicos(as) do Curso de Engenharia de Alimentos - bolsista PIVIC/UDESC

Palavras-chave: volume em excesso, volume parcial molar, modelo PFP.

O estudo de funções termodinâmicas em excesso desempenha papel fundamental na compreensão dos fenômenos existentes em soluções. Estas informações também são importantes para o desenvolvimento de teorias de soluções e para o desenvolvimento e teste de modelos matemáticos. Uma especial atenção é dada ao volume parcial molar ( $\bar{v}$ ), pois essa grandeza define a real contribuição de cada componente no volume total de uma solução. O volume parcial molar dos componentes em uma solução ( $\bar{v}_i$ ) é determinado a partir da correlação dos dados experimentais de volume molar em excesso ( $v^E$ ). Dentre os diversos modelos que são aplicados no tratamento de dados de grandezas em excesso destaca-se o modelo Prigogine-Flory-Patterson (PFP) devido a sua fundamentação teórica bem estabelecida. O modelo, originalmente desenvolvido para explicar o comportamento de soluções formadas por hidrocarbonetos apolares considera a existência de três efeitos em uma solução: i) contribuição de interação, proporcional ao parâmetro físico de Flory, reflete a variação de energia quando moléculas diferentes estão em contato, ii) contribuição de volume livre, originada na diferença do grau de expansão térmica entre os componentes envolvidos, iii) contribuição de pressão característica, baseada na diferença de pressão interna e volume reduzido dos componentes. Grandezas termodinâmicas em excesso tem sido correlacionadas com sucesso pelo modelo PFP tanto para soluções envolvendo moléculas apolares como moléculas polares. Previamente, Galvão et al. apresentaram a capacidade do modelo PFP na geração de resultados de volume parcial molar associados a soluções formadas por moléculas apolares. Seguindo a linha de estudos, este trabalho mostra a capacidade do modelo PFP na predição de dados de  $\bar{v}_i$  a partir de dados de  $v^E$  de soluções líquidas binárias formadas por componentes polares. A modelagem foi desenvolvida em *software* livre Scilab utilizando dados de  $v^E$  em função da fração molar do álcool para soluções líquidas binárias formadas por *n*-álcool (C4 ou C5 ou C6) e hexilamina a 298,15 K. Para a determinação dos volumes parciais molares utilizando o parâmetro ajustável do modelo, as equações do PFP foram submetidas a um conjunto de derivadas parciais em relação a  $x_1$ . Além da utilização do modelo PFP na predição dos resultados de  $\bar{v}_i$ , o equacionamento também foi aplicado na correlação dos dados de  $\bar{v}_i$ , de forma que a determinação do parâmetro ajustável foi feita a partir da minimização da função objetivo expressa pela Equação (1) na qual  $N_p$  representa o número de pontos experimentais.

$$F.O. = \sum_{i=1}^{N_p} \left( \frac{\bar{v}_{1(exp)} - \bar{v}_{1(PFP)}}{\bar{v}_{1(exp)}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{N_p} \left( \frac{\bar{v}_{2(exp)} - \bar{v}_{2(PFP)}}{\bar{v}_{2(exp)}} \right)^2 \quad (1)$$

Para realizar a comparação entre os resultados obtidos de forma preditiva e os resultados obtidos de forma correlativa, em relação aos dados experimentais, foram utilizados cálculos de desvio relativo médio. Com a finalidade de ilustrar o comportamento da modelagem na predição e correlação dos dados de volume parcial molar, a Figura 1 ilustra resultados de origem experimental e resultados do modelo para as soluções de (a) butanol/hexilamina e (b) pentanol/hexilamina.

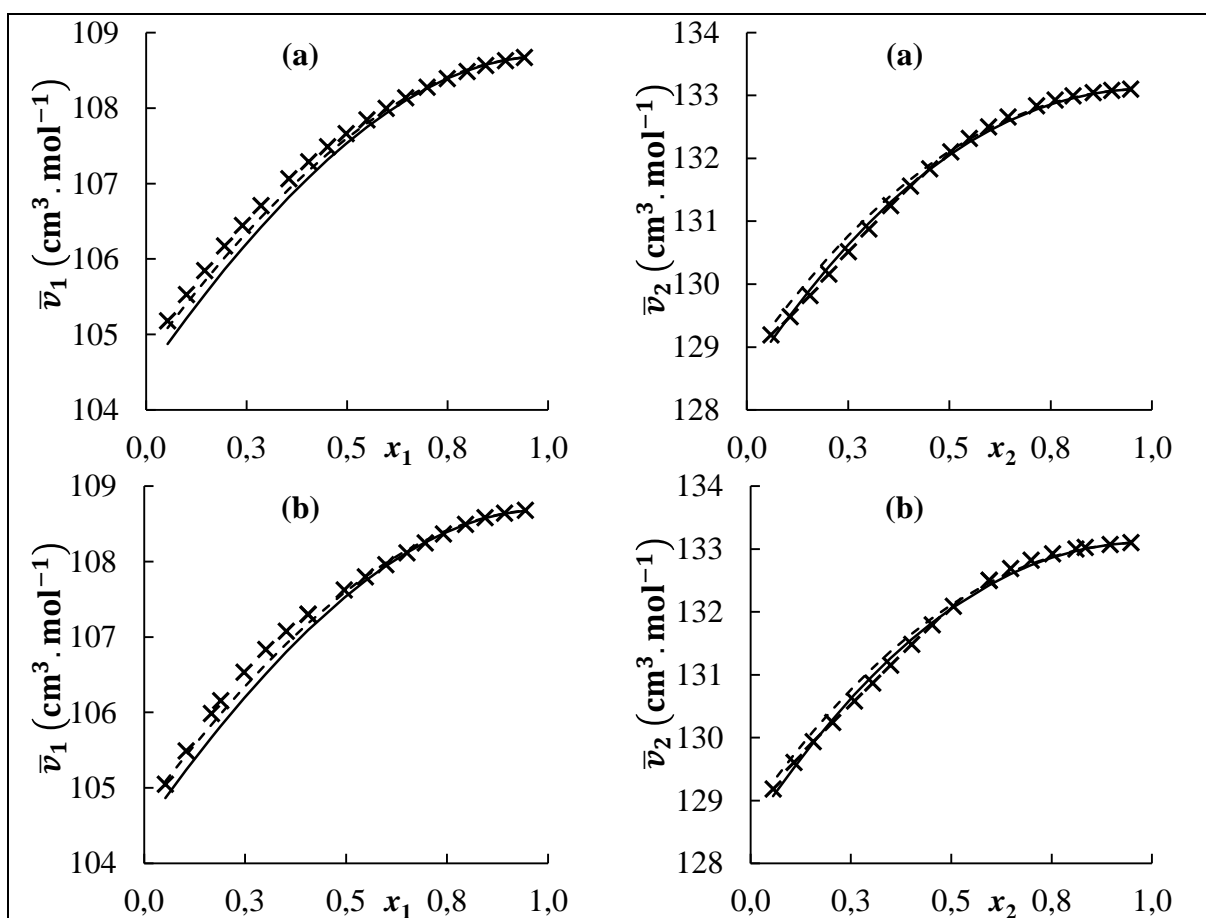


Figura 1. Comportamento do volume parcial molar em função da fração molar da solução: × dados de origem experimental; — PFP preditivo; - - - PFP correlativo

Avaliando os resultados de uma forma geral, observa-se que o modelo PFP apresentou um bom desempenho na determinação de dados de volume parcial molar para as soluções aplicadas, tanto de forma preditiva como de forma correlativa. Uma análise dos valores de desvio relativo médio indicam que para a pior condição observada o desvio foi da ordem de 0,1395% e a melhor condição observada apresentou um desvio de 0,0404%. Para todas as soluções estudadas observa-se que o volume parcial molar da hexilamina apresenta melhores resultados quando gerados pela modelagem preditiva, já os *n*-álcoois apresentam melhores resultados quando os valores de volume parcial molar são gerados pela abordagem correlativa. Valores negativos do parâmetro ajustável para todas as soluções avaliadas indicam deficiência, visto que o modelo PFP não foi desenvolvido levando em consideração as interações presentes em uma soluções formadas por moléculas polares todavia, os resultados encorajam o desenvolvimento e aplicação do modelo.