

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TÍTULO DO TRABALHO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

NOME AUTOR

**PORTO ALEGRE, RS
2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TÍTULO DO TRABALHO

NOME AUTOR

Trabalho de Conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador:

Prof. Nome Orientador Um, D.Sc.

Coorientador:

Prof. Nome Coorientador, D.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2019**

Autor, Nome.

Título do trabalho / Nome Autor. -- 2019.
160 f.

Orientador: Nome Orientador Um, D.Sc.

Trabalho (Conclusão de curso) - Universidade Federal
do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento
de Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

palavra chave 1, palavra chave 2, palavra chave 3,
palavra chave 4, palavra chave 5 I. Um, Nome O., orient.
II. Coorientador, Nome., coorient. III. Título.

Agradecimentos

Agradeço

Resumo

Incluir aqui o texto do resumo

Palavras-chave: palavra chave 1, palavra chave 2, palavra chave 3, palavra chave 4, palavra chave 5

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Símbolos	xiv
1 Introdução	1
1.1 Motivação e Objetivo	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Coeficiente de atividade	3
2.1.1 Modelos não-preditivos	4
2.1.1.1 Modelo de Wilson	4
2.1.1.2 NRTL	4
2.1.2 Modelos preditivos	5
2.1.2.1 UNIFAC	5
2.1.2.2 Modelo COSMO-SAC	6
3 Metodologia	9
3.1 Qualidade da predição	9
4 Resultados e Discussão	11
4.1 Exemplo de subfiguras	11
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	13
5.1 Conclusões	13
Referências Bibliográficas	15

Lista de Figuras

Figura 2.1	Representação de uma mistura de acetona e tolueno conforme os grupos funcionais do modelo UNIFAC. Fonte: adaptado de Prausnitz et al. (1999)	6
Figura 2.2	Relação entre a superfície de cargas induzidas e o perfil- σ das moléculas de água e acetona.	7
Figura 4.1	(a) Logaritmo do coeficiente de atividade a 298 K das conformações piranose e furanose da frutose em mistura binária com água. (b) Logaritmo do coeficiente de atividade a 298 K da água em solução com as conformações piranose e furanose da frutose.	12

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Parâmetros Y utilizados no cálculo do ERM e EQM em cada tipo de experimento.	10
Tabela 3.2	Mesma tabela mas com construção mais simples.	10

Lista de Símbolos

ΔC_p	Diferença entre as capacidades caloríficas na fase líquida e sólida	J K^{-1}
$\Delta G_{i/i}^{*res}$	Energia livre para restaurar as cargas em líquido i puro	J mol^{-1}
$\Delta G_{i/s}^{*res}$	Energia livre para restaurar as cargas em volta de uma molécula de soluto	J mol^{-1}
ΔH_{fus}	Entalpia molar de fusão	J mol^{-1}
ΔW	Energia de troca	J mol^{-1}
\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i em uma mistura	Pa
\bar{G}_i	Energia de Gibbs parcial molar do componente i	J mol^{-1}
C_{HB}	Constante para ligação de hidrogênio	$\text{kCal mol}^{-1} \text{Å}^4 \text{e}^{-2}$
$E_{m,n}^{HB}$	Termo relacionado a formação de ligação de hidrogênio	J mol^{-1}
τ_{ij}	Parâmetro dependente da temperatura do modelo NRTL e parâmetro estimado no modelo UNIQUAC	—
\tilde{Y}_i	Valor calculado da propriedade	—
A, B, C	Constantes de Antoine para a água	—
a_w	Atividade de água	—
a_{eff}	Área superficial de um segmento padrão σ	Å^2
b_{ij}	Parâmetro de interação do modelo NRTL	—
C	Parâmetro energético do modelo BET	—
f_{pol}	Fator de polarização	—
f_i	Fugacidade da espécie i pura	Pa
G_i	Energia de Gibbs do componente i	J mol^{-1}
G_{ij}	Parâmetro de interação do modelo NRTL	—

g_{ij}	Parâmetros de energia característicos das interações do modelo de Wilson	—
m_{ins}	Massa de sólidos insolúveis no alimento	g/100g
n_i	Número de mols da espécie i	mol
n_i	Número de segmentos $p_s(\sigma_n)$	—
P	Pressão	kPa
$p_s(\sigma_n)$	Perfil sigma	—
P_{sat}	Pressão de saturação	kPa
q_i	Parâmetros de área superficial normalizada	—
R	Constante dos gases	8,314 J mol ⁻¹ K
r_i	Parâmetro de volume normalizado	—
r_{eff}	Raio do segmento padrão	Å
T	Temperatura absoluta	K
T_{bolha}	Temperatura de bolha	K
T_{fus}	Temperatura de fusão	K
V_i	Volume da cavidade	Å ³
v_i	Volume molar da substância i no modelo de Wilson	—
X	Massa de água total ou umidade	g/100g
x_i	Fração molar da espécie i na fase líquida	—
X_m	Massa de água presente na monocamada adsorvida	g/100g
y_i	Fração molar da espécie i na fase vapor	—
Y_i	Valor experimental da propriedade	—
z	Número de coordenação	—
G	Energia de Gibbs	J mol ⁻¹

Letras Gregas

α, β, π	Fases quaisquer	—
α'	Constante de desajuste de carga	—

α_{ij}	Parâmetro de não-randomicidade do modelo NRTL	—
ϵ_0	Permissividade no vácuo	$2,395 \times 10^{-4} \text{ e}^2 \text{ mol kCal}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i na mistura	—
$\Gamma_s(\sigma_m)$	Coefficiente de atividade para cada segmento de carga σ	—
Λ_{ij}	Parâmetro de interação do modelo de Wilson	—
μ_i	Potencial químico da espécie i	J mol^{-1}
ϕ_i	Fração de volume normalizado	—
σ	Densidade de carga	$e \text{ \AA}^{-2}$
σ_{HB}	σ de corte para ligação de hidrogênio	$e \text{ \AA}^{-2}$
σ_m	Densidade de carga média de dado segmento	$e \text{ \AA}^{-2}$
Θ	Fração de superfície - modelo UNIFAC	—
θ_i	Fração de área normalizada	—

Sobrescritos

o	Referência
ads	Fase adsorvida
calc	Calculado
comb	Combinatorial
E	Propriedade em excesso
exp	Experimental
L	Fase líquida
res	Residual
S	Fase sólida
sol	Fase em solução
V	Fase vapor

Siglas

APF	Abaixamento do Ponto de Fusão
ASOG	<i>Analytical-Solution-of-Groups</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
COSMO	<i>COnductor-like Screening MOdel</i>
COSMO-RS	<i>COnductor-like Screening MOdel for Realistic Solvation</i>
COSMO-SAC	<i>COnductor-like Screening MOdel Segment Activity Coefficient</i>
DSC	<i>Diferencial Scanning Temperature</i>
DTU	<i>Danmarks Tekniske Universitet</i>
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
ERM	Erro Relativo Médio
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido
NP	Número de pontos experimentais
NRTL	<i>Non-Random Two Liquid</i>
SAFT-VR	<i>Statistical Associating Fluid Theory of Variable Range</i>
UNIFAC	<i>UNIversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients</i>
UNIQUAC	<i>UNIversal QUAsi-Chemical</i>

Capítulo 1

Introdução

Carboidratos, especialmente açúcares, têm sido o objeto de diversos estudos ao longo do tempo, principalmente devido à sua forte presença no setor alimentício e em sistemas biológicos (STARZAK; MATHLOUTHI, 2006). Entender como o açúcar interage com outras substâncias também é importante, visto que ele normalmente se encontra dissolvido, principalmente, em água. Pode-se citar diversas aplicações industriais nas quais entender como o açúcar e a água se comportam juntos é de extrema importância.

Em 1975, Fredenslund et al. (1975) propuseram o modelo UNIFAC. Por ser baseado na teoria de contribuição de grupos, a quantidade de dados experimentais necessária para o ajuste de seus parâmetros é bastante reduzida, sendo possível inclusive prever curvas de equilíbrio de substâncias cujos dados experimentais não foram utilizados na estimação de parâmetros. Atualmente, o UNIFAC é o mais popular na modelagem de misturas líquidas.

1.1 Motivação e Objetivo

Abaixo segue um exemplo de como incluir itens ao longo do texto.

- estudo das possíveis configurações moleculares dos diferentes açúcares para identificação de uma estrutura que as represente no modelo COSMO-SAC;

- cálculo de diferentes equilíbrios de fases de soluções aquosas para validação da aplicação do COSMO-SAC para açúcares;
- extensão das predições a sucos industriais;
- utilização do COSMO-SAC acoplado a um modelo de adsorção para a predição de isothermas de sorção de alimentos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Coeficiente de atividade

Para a obtenção do coeficiente de atividade parte-se da premissa de que existe um equilíbrio termodinâmico no sistema. O equilíbrio termodinâmico é atingido quando a pressão e a temperatura de todas as suas fases são iguais (equilíbrio mecânico e térmico, respectivamente). Além disso, para um sistema estar em equilíbrio termodinâmico, a energia de Gibbs parcial molar de cada componente da mistura (ou o potencial químico – μ_i) deve ser a mesma em cada uma das fases existentes (equilíbrio químico). Considerando um sistema de n fases, o equilíbrio termodinâmico pode ser matematicamente escrito como:

$$\begin{aligned}T^1 &= T^2 = \dots = T^n \\P^1 &= P^2 = \dots = P^n \\ \bar{G}_i^1 &= \bar{G}_i^2 = \dots = \bar{G}_i^n\end{aligned}\tag{2.1}$$

onde o subscrito i representa uma substância genérica da mistura.

A fugacidade é definida com base em uma diferença de potenciais químicos:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ = \mu_i - \mu_i^\circ \equiv RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)\tag{2.2}$$

onde \hat{f}_i é a fugacidade do componente i quando em mistura, f_i° representa essa mesma propriedade em um estado de referência e R é a constante universal dos gases. Através

desta definição, a igualdade de potenciais químicos do equilíbrio de fases é substituída pela igualdade de fugacidades das substâncias em mistura e a Equação 2.1 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} T^1 &= T^2 = \dots = T^n \\ P^1 &= P^2 = \dots = P^n \\ \hat{f}_i^1 &= \hat{f}_i^2 = \dots = \hat{f}_i^n \end{aligned} \quad (2.3)$$

2.1.1 Modelos não-preditivos

Segue um texto apenas para exemplificar como ficam seções e subseções

2.1.1.1 Modelo de Wilson

O modelo de Wilson (WILSON, 1964) foi um dos primeiros modelos a considerar uma não-randomicidade de misturas. Ele pressupõe que existe uma composição local em torno de cada molécula diferente da composição da mistura, devido a diferenças de tamanho e interação entre as moléculas (SANDLER, 1999).

Para um sistema genérico composto por N substâncias, a expressão para g^E de acordo com o modelo de Wilson é:

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^N x_i \ln \left(1 - \sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ji} \right) \quad (2.4)$$

onde x_i é a fração molar do componente i e Λ_{ji} é um parâmetro de interação binária entre as moléculas i e j sendo determinado através de ajuste a dados experimentais (sendo $\Lambda_{ii} = 0$ e $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$).

2.1.1.2 NRTL

O modelo NRTL (do inglês *nonrandom, two-liquid*) proposto por Renon e Prausnitz (1968), é um modelo que parte do mesmo conceito de composição local de Wilson,

porém ele possui a vantagem de prever misturas bifásicas de líquidos. Para uma mistura multicomponente de N espécies a expressão para a energia de Gibbs em excesso é dada por:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} \quad (2.5)$$

O valor do parâmetro G_{ji} pode ser obtido através das seguintes expressões:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha \tau_{ji}) \quad (2.6a)$$

$$\tau_{ji} = \frac{b_{ji}}{RT} \quad (2.6b)$$

onde α representa a não-randomicidade do sistema e, quanto mais próximo de zero, mais randômica é a mistura. Normalmente α assume valores entre 0,2 e 0,47. Os parâmetros b_{ji} representam as interação entre pares de moléculas do modelo NRTL. Tanto α quanto b_{ji} são ajustados com base em dados experimentais de equilíbrio.

2.1.2 Modelos preditivos

Muitas vezes se tem interesse em conhecer o comportamento de sistemas nos quais os dados experimentais são escassos, não-confiáveis ou simplesmente inexistentes. Nenhum dos modelos citados anteriormente é adequado para esse caso, pois eles necessitam de um conjunto de dados experimentais minimamente satisfatórios para que seus parâmetros possam ser ajustados.

Modelos preditivos são aqueles capazes de representar misturas mesmo não tendo dados experimentais disponíveis. Esse trabalho irá abordar dois modelos desse tipo: o modelo UNIFAC e o modelo COSMO-SAC.

2.1.2.1 UNIFAC

Atualmente, o modelo UNIFAC (*Universal Quasi-chemical Functional Activity Coefficient*), proposto por Fredenslund et al. (1975), é o mais popular no cálculo de inte-

rações em misturas, incluindo açúcares (STARZAK; MATHLOUTHI, 2006). O modelo UNIFAC é baseado na teoria de contribuição de grupos, a qual considera que uma molécula é constituída de pequenos pedaços (grupos básicos). Sendo assim, uma mistura de diferentes moléculas é considerada como uma mistura desses pequenos grupos funcionais e a interação se dá entre esses grupos.

A Figura 2.1 mostra um exemplo de como o modelo UNIFAC representa uma mistura binária de acetona e tolueno. Observa-se que a acetona é formada por dois grupos e o tolueno por seis grupos. As interações são calculadas par a par entre cada um desses oito grupos e um $\ln\gamma_i^R$ é obtido.

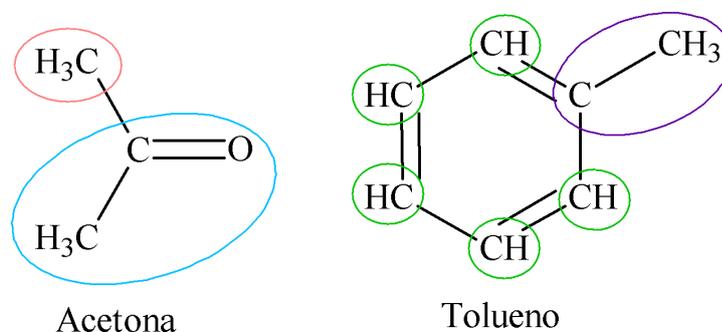


FIGURA 2.1. Representação de uma mistura de acetona e tolueno conforme os grupos funcionais do modelo UNIFAC. Fonte: adaptado de Prausnitz et al. (1999)

2.1.2.2 Modelo COSMO-SAC

Proposto originalmente por Lin e Sandler (2002), o modelo COSMO-SAC se baseia na teoria COSMO (do inglês, *COnductor-like Screening MOdel*) (KLAMT; SCHÜÜR-MANN, 1993) e é uma evolução do modelo COSMO-RS, proposto por Klamt (1995). Apenas alguns parâmetros globais são ajustados no modelo COSMO-SAC, ou seja, são válidos para todas as espécies e independem de dados experimentais. Portanto, modelos desse tipo são considerados (quase) totalmente preditivos.

A Figura 2.2 mostra a relação entre a superfície de cargas induzidas e o perfil- σ das moléculas de água e acetona.

Pode-se notar que as regiões de carga positiva induzida, nas duas moléculas, são

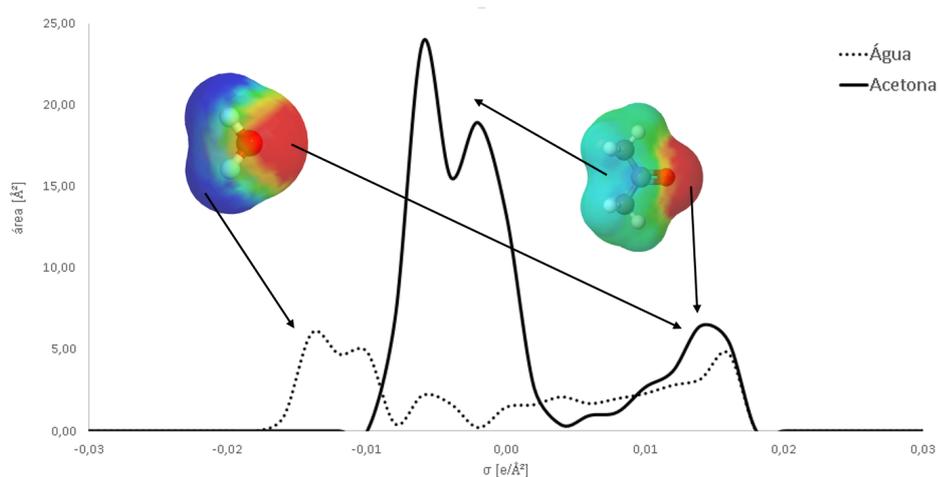


FIGURA 2.2. Relação entre a superfície de cargas induzidas e o perfil- σ das moléculas de água e acetona.

representadas pelos picos na região de densidade de carga positiva. A água apresenta um pico na região negativa, decorrente dos seus hidrogênios ligados ao oxigênio, e a acetona apresenta um pico na região neutra, proveniente da cadeia de carbonos em sua molécula.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Qualidade da predição

As curvas de equilíbrio calculadas com o modelo COSMO-SAC foram comparadas com dados experimentais encontrados na literatura. A qualidade da predição foi analisada pelo *erro relativo médio* (ERM):

$$\text{ERM}(\%) = \frac{100}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \left| \frac{Y_i - \tilde{Y}_i}{Y_i} \right| \quad (3.1)$$

ou pelo *erro quadrático médio* (EQM):

$$\text{EQM} = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} (Y_i - \tilde{Y}_i)^2 \quad (3.2)$$

onde NP é o número de pontos experimentais, Y_i e \tilde{Y}_i são, respectivamente, os valores experimentais e calculados pelo modelo. Para cada tipo de experimento Y corresponde a uma variável, conforme mostrado na Tabela 3.1.

TABELA 3.1. Parâmetros Y utilizados no cálculo do ERM e EQM em cada tipo de experimento.

Tipo de dado	Y	Unidade
ELV isotérmico	pressão de bolha	kPa
ELV isobárico	temperatura de bolha	K
Solubilidade	fração molar de açúcar	-
Depressão do ponto de fusão	temperatura de fusão	K
Atividade de água	a_w	-
Isoterma de sorção	a_w	-

TABELA 3.2. Mesma tabela mas com construção mais simples.

Tipo de dado	Y	Unidade
ELV isotérmico	pressão de bolha	kPa
ELV isobárico	temperatura de bolha	K
Solubilidade	fração molar de açúcar	-
Depressão do ponto de fusão	temperatura de fusão	K
Atividade de água	a_w	-
Isoterma de sorção	a_w	-

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes ao estudo da

4.1 Exemplo de subfiguras

Na figura 4.1 é mostrado como incluir sub figuras no texto.

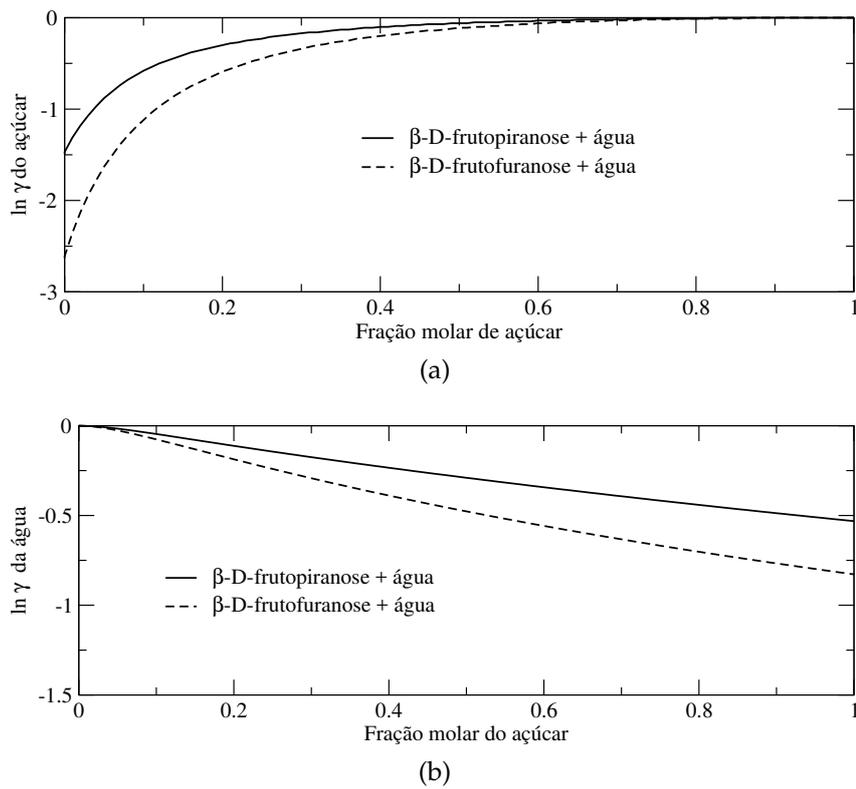


FIGURA 4.1. (a) Logaritmo do coeficiente de atividade a 298 K das conformações piranosose e furanose da frutose em mistura binária com água. (b) Logaritmo do coeficiente de atividade a 298 K da água em solução com as conformações piranosose e furanose da frutose.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

O modelo preditivo de coeficiente de atividade COSMO-SAC foi utilizado para o cálculo de curvas de equilíbrio de fases de sistemas . . .

Referências Bibliográficas

- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.
- KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995.
- KLAMT, A.; SCHÜRMANN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, n. 5, p. 799–805, 1993.
- LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. d. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Upper Saddle River, New Jersey 07458: Prentice Hall PTR, 1999. ISBN 0139777458.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.
- SANDLER, S. I. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1999. ISBN 978-0-471-661740-0.
- STARZAK, M.; MATHLOUTHI, M. Temperature dependence of water activity in aqueous solutions of sucrose. *Food Chem.*, n. 3, p. 346–370, jun 2006.
- WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1964.