

AVALIAÇÃO DO MODELO PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON NA PREDIÇÃO DO VOLUME PARCIAL MOLAR DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS

A.C. GALVÃO, W.S. ROBAZZA, A.M. DA LUZ, L.G. FRANZOSI, R.H. SCHNEIDER

Universidade do Estado de Santa Catarina, Departamento de Engenharia de Alimentos
E-mail: alessandro.galvao@udesc.br

RESUMO - O estudo de grandezas termodinâmicas de soluções fornecem informações importantes sobre as interações moleculares existentes entre os componentes presentes em uma solução. Na realização do presente trabalho foi desenvolvida uma modelagem em software Scilab a partir de dados de volume molar em excesso, disponíveis na literatura, de soluções líquidas binárias formadas por tolueno e n-alcenos a 298,15 K. Os dados de volume molar em excesso foram correlacionados pela equação de Redlich-Kister para geração dos dados de volume parcial molar. As equações do modelo Prigogine-Flory-Patterson foram submetidas a um procedimento aplicando derivadas parciais para fornecer o equacionamento para determinação dos volumes parciais molares. A modelagem foi aplicada para prever e correlacionar os dados de origem experimental. Foi observado que a aplicação do modelo, com apenas um parâmetro ajustável, fornece bons resultados, tanto na predição como na correlação dos dados de volume parcial molar.

1. INTRODUÇÃO

O estudo de grandezas termodinâmicas em excesso, como volume molar em excesso (v^E), entalpia molar em excesso (h^E) e energia de Gibbs molar em excesso (g^E) desempenham papel fundamental na compreensão das interações moleculares existentes em soluções. Estas informações também são importantes para o desenvolvimento de teorias de soluções e para o desenvolvimento e teste de modelos matemáticos. 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 de dados experimentais de v^E . Usualmente grandezas em excessos são correlacionadas a modelos matemáticos com a intenção de levantar maiores informações sobre a interação dos componentes em solução. Pouca atenção é dada na determinação e modelagem do \bar{v}_i , principalmente na avaliação de sua predição utilizando o mesmo conjunto de parâmetros ajustados aos dados de v^E .

O modelo PFP surgiu da teoria de Prigogine-Flory (Flory, 1965; Orwoll e Flory, 1967 a, b; Flory *et al.*, 1964 a, b; Abe e Flory, 1965; Prigogine *et al.*, 1953 a, b) com adicional refinamento de Patterson e Delmas (1970). O modelo, originalmente desenvolvido para explicar o comportamento de soluções formadas por moléculas apolares, considera a existência de três contribuições: i) contribuição de interação, proporcional ao parâmetro 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 em soluções envolvendo moléculas apolares como moléculas polares (Checoni e Francesconi, 2006; Galvão e Francesconi, 2008) utilizando um único parâmetro ajustável. Essa característica marcante faz com que mais atenção seja dada ao modelo, todavia não foi encontrado na literatura estudos que associem o modelo ao \bar{v}_i . Desta forma, este trabalho mostra a capacidade do modelo PFP na predição de dados de \bar{v}_i a partir de dados de v^E .

2. MÉTODOS

Na realização do trabalho a modelagem foi desenvolvida em *software* Scilab utilizando dados de v^E em função da fração molar do tolueno (x_1) de soluções líquidas binárias formadas por tolueno + *n*-alcanos (C8, C9, C10) a 298,15 K publicados por Iloukhani *et al.*, 2006 e por Caceres Alonso *et al.*, 1983. Os dados de v^E foram correlacionados pela equação de Redlich-Kister representada pela Equação (1) em que o sistema linear foi resolvido utilizando otimização dos mínimos quadrados.

$$v^E = x_1(1 - x_1) \sum_{j=0}^n A_j(1 - 2x_1)^j \quad (1)$$

O volume parcial molar dos componentes em uma solução binária é expresso pelas Equações (2) e (3) em que v representa o volume molar.

$$\bar{v}_1 = v^E + v_1 + (1 - x_1) \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad (2)$$

$$\bar{v}_2 = v^E + v_2 - x_1 \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad (3)$$

A equação de Redlich-Kister quando submetida às Equações (2) e (3) geram as Equações (4) e (5) para o cálculo do \bar{v} .

$$\bar{v}_1 = v_1 + (1 - x_1)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j(1 - 2x_1)^j - 2x_1(1 - x_1)^2 \sum_{j=0}^{j=n} jA_j(1 - 2x_1)^{j-1} \quad (4)$$

$$\bar{v}_2 = v_2 + x_1^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j(1 - 2x_1)^j + 2x_1^2(1 - x_1) \sum_{j=0}^{j=n} jA_j(1 - 2x_1)^{j-1} \quad (5)$$

Os dados de volume parcial molar são determinados aplicando-se os parâmetros gerados pela Equação (1) nas Equações (4) e (5).

O modelo PFP, aplicado na correlação dos dados de v^E com um único parâmetro ajustável, é formado por três contribuições conforme representado pela Equação (6).

$$\frac{v^E}{G} = I - U + Y \quad (6)$$

$$G = (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) \quad (7)$$

As contribuições do modelo são conhecidas como contribuição do parâmetro de interação (Equação 8), do volume livre (Equação 9) e da pressão característica (Equação 10).

$$I = \frac{\left(\tilde{v}^{\frac{1}{3}-1}\right)\tilde{v}^{\frac{2}{3}}}{\left[\left(\frac{4}{3}\right)\tilde{v}^{-\frac{1}{3}-1}\right]} \theta_2 \psi_1 \left[\frac{\chi_{12}}{P_1^*}\right] \quad (8)$$

$$U = \frac{(\tilde{v}_1 - \tilde{v}_2)^2 \left[\left(\frac{14}{9}\right)\tilde{v}^{-\frac{1}{3}-1}\right]}{\left[\left(\frac{4}{3}\right)\tilde{v}^{-\frac{1}{3}-1}\right]\tilde{v}} \psi_1 \psi_2 \quad (9)$$

$$Y = \frac{(\tilde{v}_1 - \tilde{v}_2)(P_1^* - P_2^*)}{P_1^* \psi_2 + P_2^* \psi_1} \psi_1 \psi_2 \quad (10)$$

Para o uso do modelo PFP é necessário o conhecimento de informações dos componentes puros; coeficiente de expansão térmica (α_i), coeficiente de compressibilidade isotérmica (β_i) e volume molar (v_i). Os dados dos componentes puros utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 1. Os volumes reduzidos (\tilde{V}_i) para cada componente são calculados pela Equação (11).

$$\tilde{V}_i = \left(\frac{1 + \left(\frac{4}{3}\right)\alpha_i T}{1 + \alpha_i T} \right)^3 \quad (11)$$

Tabela 1 - Dados dos componentes puros; coeficientes de expansão térmica (α), coeficiente de compressibilidade isotérmica (β) e volume molar (v)

	$10^3 \cdot \beta \text{ (MPa}^{-1}\text{)}$	$10^3 \cdot \alpha \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$v \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
Tolueno	0,9110	1,0710	106,9145
Octano	1,3024	1,1640	163,5100
Nonano	1,1754	1,0900	178,7900
Decano	1,1096	1,0500	195,9200

A partir dos resultados encontrados para volumes reduzidos, juntamente com o coeficiente de compressibilidade do componente puro e o volume molar, é calculada a pressão característica de cada componente (P_i^*).

$$P_i^* = \frac{\alpha_i T v_i^2}{\beta_i} \quad (12)$$

O cálculo do volume característico para cada componente (V_i^*) é determinado conhecendo-se o v_i e o \tilde{V}_i conforme apresentado na Equação (13).

$$V_i^* = \frac{V_i}{\bar{v}_i} \quad (13)$$

As frações volumétricas dos componentes em solução (ϕ_1) são calculadas a partir do V_i^* e das frações molares dos componentes na solução (x_1, x_2), apresentado na Equação (14).

$$\phi_1 = 1 - \phi_2 = \frac{x_1 V_1^*}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*} \quad (14)$$

As frações volumétricas obtidas são utilizadas no cálculo das frações de energia de contato dos componentes em solução (ψ_i).

$$\psi_1 = 1 - \psi_2 = \frac{\phi_1 P_1^*}{\phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^*} \quad (15)$$

O volume reduzido da solução (\tilde{V}) é calculado pela Equação (16). A fração de superfície dos componentes (θ_i) é calculada pela Equação (17) em que s_1 e s_2 são a área superficial das moléculas envolvidas e sua relação é calculada pela Equação (18).

$$\tilde{V} = \psi_1 \tilde{V}_1 + \psi_2 \tilde{V}_2 \quad (16)$$

$$\theta_1 = 1 - \theta_2 = \frac{\phi_1}{\left[\phi_1 + \left(\frac{s_2 \phi_2}{s_1}\right)\right]} \quad (17)$$

$$\frac{s_1}{s_2} = \left(\frac{V_1^*}{V_2^*}\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (18)$$

Para a determinação dos volumes parciais molares utilizando o parâmetro ajustável do modelo (χ_{12}), determinado a partir da correlação do modelo aos dados de v^E , as equações do PFP foram submetidas as Equações (2) e (3) necessitando a derivada parcial de v^E em relação a x_1 como expresso pelas Equações (19) a (22).

$$\frac{\partial v^E}{\partial x_1} = \frac{\partial I}{\partial x_1} - \frac{\partial U}{\partial x_1} + \frac{\partial Y}{\partial x_1} \quad (19)$$

$$\frac{\partial I}{\partial x_1} = \frac{\partial I}{\partial \tilde{V}} \cdot \frac{d\tilde{V}}{d\psi_1} \cdot \frac{d\psi_1}{d\phi_1} \cdot \frac{d\phi_1}{dx_1} + \frac{\partial I}{\partial \psi_1} \cdot \frac{d\psi_1}{d\phi_1} \cdot \frac{d\phi_1}{dx_1} + \frac{\partial I}{\partial \theta_2} \cdot \frac{d\theta_2}{dx_1} + \frac{\partial I}{\partial G} \cdot \frac{dG}{dx_1} \quad (20)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x_1} = \frac{\partial U}{\partial \tilde{V}} \cdot \frac{d\tilde{V}}{d\psi_1} \cdot \frac{d\psi_1}{d\phi_1} \cdot \frac{d\phi_1}{dx_1} + \frac{\partial U}{\partial \psi_1} \cdot \frac{d\psi_1}{d\phi_1} \cdot \frac{d\phi_1}{dx_1} + \frac{\partial U}{\partial G} \cdot \frac{dG}{dx_1} \quad (21)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial x_1} = \frac{\partial Y}{\partial \psi_1} \cdot \frac{d\psi_1}{d\phi_1} \cdot \frac{d\phi_1}{dx_1} + \frac{\partial Y}{\partial G} \cdot \frac{dG}{dx_1} \quad (22)$$

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 (23) na qual N_p representa o número de pontos experimentais.

$$F.O. = \sum_{i=1}^{Np} \left(\frac{\bar{v}_{1(exp)} - \bar{v}_{1(PFP)}}{\bar{v}_{1(exp)}} \right)_i^2 + \sum_{i=1}^{Np} \left(\frac{\bar{v}_{2(exp)} - \bar{v}_{2(PFP)}}{\bar{v}_{2(exp)}} \right)_i^2 \quad (23)$$

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 (ARD) representado pela Equação (24).

$$ARD = \frac{100}{Np} \sum_{i=1}^{Np} \left| \frac{\bar{v}_{(exp)i} - \bar{v}_{(PFP)i}}{\bar{v}_{(exp)i}} \right| \quad (24)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros da equação de Redlich-Kister determinados na correlação dos dados de volume molar em excesso para todas as soluções binárias estudadas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Coeficientes gerados pela equação de Redlich-Kister e os respectivos desvios padrões (σ) em relação aos dados de volume molar em excesso

A_0 (cm ³ .mol ⁻¹)	A_1 (cm ³ .mol ⁻¹)	A_2 (cm ³ .mol ⁻¹)	A_3 (cm ³ .mol ⁻¹)	A_4 (cm ³ .mol ⁻¹)	σ (cm ³ .mol ⁻¹)
Tolueno + Octano					
0,9854	-0,1207	0,1711	0,0606	-0,1154	0,0015
Tolueno + Nonano					
1,3745	-0,1732	-0,1802	-0,0013	0,0214	0,0004
Tolueno + Decano					
1,5653	-0,4279	0,1523	-0,0413	0,0098	0,0013

Na Tabela 3 são apresentados os valores do parâmetro ajustável do modelo PFP obtidos na correlação dos dados de volume molar em excesso e utilizados na predição dos valores de volume parcial molar bem como valores do parâmetro ajustável obtidos na correlação dos dados de volume parcial molar juntamente com o desvio existente entre os dados experimentais e os dados da modelagem.

Tabela 3 - Parâmetros do modelo PFP (χ_{12}) e desvios relativos médios (ARD) para as soluções formadas por tolueno + *n*-alcano na modelagem preditiva (p) e correlativa (c)

	$\chi_{12(p)}$ (J.cm ⁻³)	$\chi_{12(c)}$ (J.cm ⁻³)	ARD1 _(p)	ARD2 _(p)	ARD1 _(c)	ARD2 _(c)
Octano	18,30	17,54	0,0177	0,0248	0,0063	0,0210
Nonano	17,48	15,25	0,0732	0,0136	0,0254	0,0397
Decano	18,16	14,06	0,1241	0,0303	0,0502	0,0275

Os resultados obtidos da aplicação do modelo PFP na predição e na correlação dos dados de volume parcial molar em comparação com os valores de origem experimental são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Comparação dos resultados de volume parcial molar em relação aos resultados preditivos (p) e correlativos (c) para todos as soluções binárias estudadas

x_1	\bar{v}_1 (cm ³ .mol ⁻¹)	\bar{v}_1 PFP(p) (cm ³ .mol ⁻¹)	\bar{v}_1 PFP(c) (cm ³ .mol ⁻¹)	\bar{v}_2 (cm ³ .mol ⁻¹)	\bar{v}_2 PFP(p) (cm ³ .mol ⁻¹)	\bar{v}_2 PFP(c) (cm ³ .mol ⁻¹)
Tolueno (1) + Octano (2)						
0,0461	107,8092	107,8988	107,8394	163,5121	163,5125	163,5124
0,1173	107,6861	107,7441	107,6935	163,5245	163,5263	163,5254
0,2428	107,4812	107,5051	107,4682	163,5707	163,5787	163,5747
0,3395	107,3333	107,3502	107,3225	163,6201	163,6422	163,6345
0,3478	107,3213	107,3381	107,3111	163,6248	163,6486	163,6405
0,4402	107,1981	107,2158	107,1962	163,6817	163,7280	163,7151
0,5099	107,1206	107,1385	107,1236	163,7344	163,7979	163,7807
0,5584	107,0756	107,0921	107,0801	163,7790	163,8511	163,8306
0,6054	107,0389	107,0528	107,0433	163,8308	163,9057	163,8817
0,6260	107,0250	107,0373	107,0288	163,8567	163,9306	163,9050
0,6590	107,0051	107,0146	107,0076	163,9026	163,9714	163,9431
0,7118	106,9791	106,9836	106,9787	163,9887	164,0388	164,0061
0,7567	106,9616	106,9622	106,9587	164,0744	164,0979	164,0611
0,7656	106,9585	106,9585	106,9553	164,0927	164,1098	164,0722
0,8141	106,9440	106,9411	106,9391	164,1994	164,1749	164,1328
0,8673	106,9313	106,9274	106,9265	164,3258	164,2470	164,1996
Tolueno (1) + Nonano (2)						
0,0396	107,8752	108,1138	107,9505	178,7904	178,7918	178,7916
0,1938	107,6021	107,7866	107,6675	178,8125	178,8354	178,8292
0,2815	107,4733	107,6185	107,5222	178,8533	178,8878	178,8746
0,3621	107,3689	107,4770	107,3999	178,9168	178,9550	178,9327
0,4429	107,2753	107,3487	107,2891	179,0084	179,0415	179,0074
0,6000	107,1192	107,1424	107,1109	179,2653	179,2668	179,2019
0,6627	107,0662	107,0773	107,0548	179,3926	179,3784	179,2981
0,7595	106,9966	106,9975	106,9860	179,6079	179,5748	179,4675
0,8399	106,9526	106,9512	106,9461	179,7972	179,7596	179,6267
0,9168	106,9252	106,9244	106,9230	179,9812	179,9536	179,7936
Tolueno (1) + Decano (2)						
0,0924	107,9484	108,1532	107,8907	195,9274	195,9301	195,9279
0,2486	107,6114	107,8239	107,6317	195,9776	195,9984	195,9817
0,3462	107,4310	107,6330	107,4814	196,0394	196,0795	196,0455
0,3707	107,3896	107,5872	107,4454	196,0595	196,1050	196,0656
0,4692	107,2400	107,4137	107,3087	196,1632	196,2310	196,1648
0,5184	107,1756	107,3340	107,2459	196,2312	196,3087	196,2261
0,5465	107,1421	107,2909	107,2118	196,2759	196,3579	196,2649
0,5875	107,0974	107,2311	107,1647	196,3497	196,4361	196,3266
0,6024	107,0824	107,2104	107,1484	196,3792	196,4665	196,3506
0,6393	107,0483	107,1617	107,1099	196,4594	196,5464	196,4136
0,6536	107,0362	107,1437	107,0958	196,4934	196,5792	196,4395
0,6960	107,0039	107,0939	107,0565	196,6047	196,6826	196,5211
0,7182	106,9892	107,0700	107,0375	196,6698	196,7404	196,5668
0,7337	106,9798	107,0541	107,0250	196,7183	196,7824	196,5999
0,7645	106,9632	107,0249	107,0019	196,8228	196,8696	196,6689
0,8105	106,9435	106,9872	106,9720	197,0010	197,0097	196,7797

Com a finalidade de ilustrar o comportamento da modelagem, a Figura 1 compara resultados experimentais e resultados do modelo para algumas soluções analisadas.

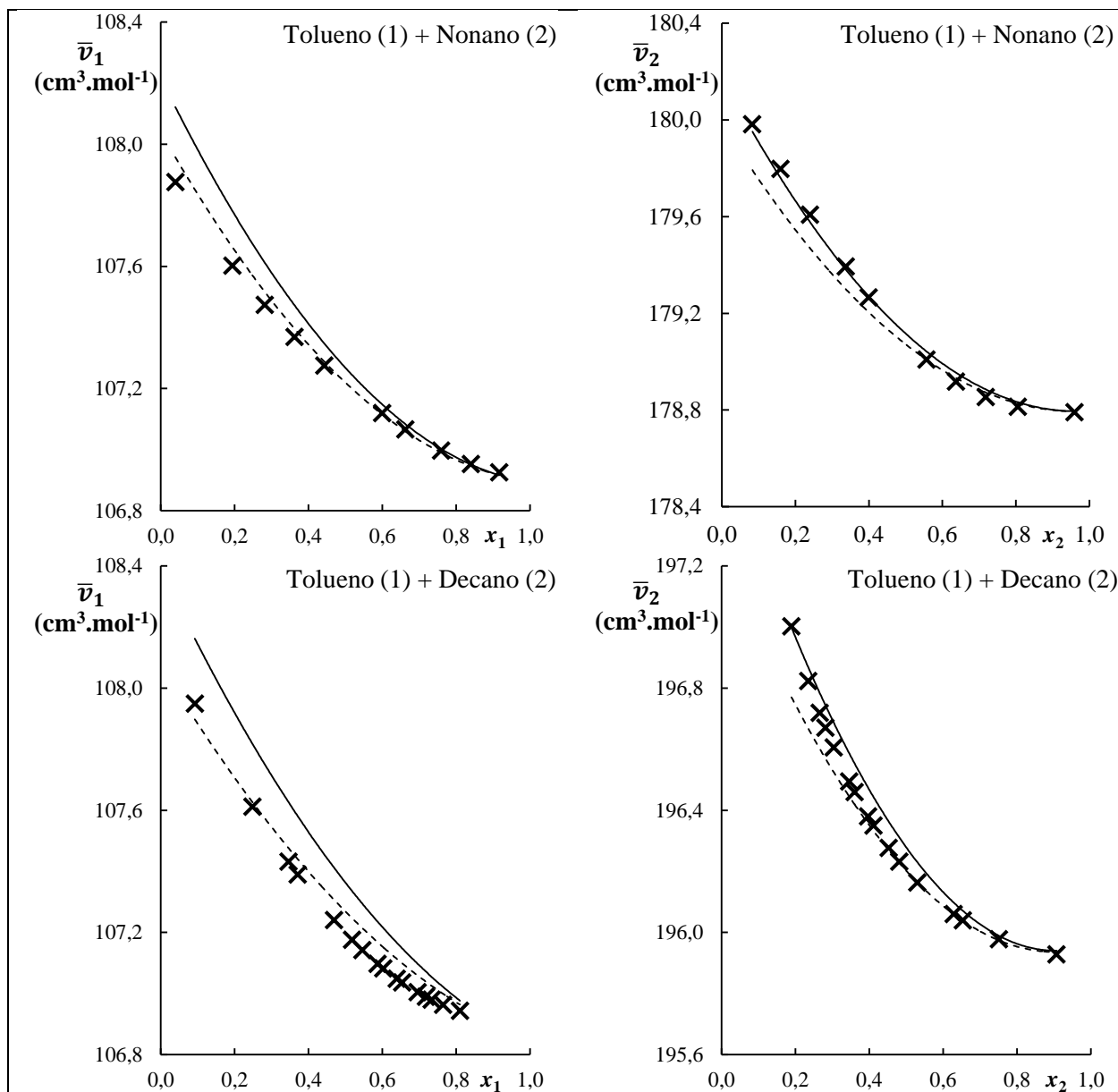


Figura - Comportamento do volume parcial molar em função da fração molar da solução: × dados experimentais; — PFP preditivo; - - - PFP correlativo

Avaliando os resultados de uma forma geral, observa-se que o modelo PFP apresentou ótimo desempenho na determinação de dados de volume parcial molar para as soluções estudadas, tanto aplicado 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 0,12% e a melhor condição observada apresentou um desvio de 0,006%. Observa-se que para todas as soluções estudadas o volume parcial molar do tolueno foi melhor representado utilizando o modelo PFP na forma correlativa. Para os n -

alcanos, os desvios existentes na correlação e na predição dos dados são bastante próximos porém, para o nonano melhores resultados são obtidos na abordagem preditiva e para o octano e decano na forma correlativa.

4. CONCLUSÕES

O modelo Prigogine-Flory-Patterson apresenta habilidade na determinação de dados de volume parcial molar de soluções líquidas binárias formadas por moléculas apolares. Os resultados obtidos, tanto com abordagem preditiva como com abordagem correlativa, são bastante próximos evidenciando a capacidade do modelo devido a seu embasamento teórico bem estabelecido. Futuros estudos devem ser conduzidos, todavia existe indicio que o modelo PFP possa ser aplicado em situações práticas ou no desenvolvimento de novos equacionamentos em que o volume da solução líquida deva ser determinado com maior precisão.

5. REFERÊNCIAS

- ABE, A.; FLORY, P.J. The thermodynamic properties of mixtures of small, nonpolar molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 87, p.1838-1846, 1965.
- CACERES ALONSO, M.; POVEDA VILCHES, J.L.; SANCHEZ-PAJARES, R.G.; NUNEZ DELGADO, J. Excess volumes of (toluene + n-alkane)s. *J. Chem. Thermodynamics* v. 15, p.913-917, 1983.
- CHECONI, R.F.; FRANCESCONI, A.Z. Partial molar enthalpy properties and correlation of excess molar enthalpy data of acetonitrile + diethylamine or S-butylamine mixtures at various temperatures and atmospheric pressure. *Thermochim. Acta*, v. 450, p.126-131, 2006.
- FLORY, P.J.; ORWOLL, R.A.; VRIJ, A. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. I An equation of state for normal paraffin hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, p.3507-3514, 1964 a.
- FLORY, P.J.; ORWOLL, R.A.; VRIJ, A. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. II Liquid mixtures of normal paraffin hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, p.3515-3520, 1964 b.
- FLORY, P.J. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 87, p.1833-1838, 1965.
- GALVÃO, A.C.; FRANCESCONI, A.Z. Application of the Prigogine-Flory-Patterson model to excess molar enthalpy of binary liquid mixtures containing acetonitrile and 1-alkanol. *J. Mol. Liq.*, v. 139, p.110-116, 2008.

- ILOUKHANI, H.; REZAEI-SAMETI, M.; BASIRI-PARSA, J. Excess molar volumes and dynamic viscosities for binary mixtures of toluene + n-alkanes (C5-C10) at T = 298.15 K - Comparison with Prigogine–Flory–Patterson theory. *J. Chem. Thermodynamics* v. 38, p.975-982, 2006.
- ORWOLL, R.A.; FLORY, P.J. Thermodynamics properties of binary mixtures of n-alkanes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 89, p.6822-6829, 1967 a.
- ORWOLL, R.A.; FLORY, P.J. Equation of state parameter for normal alkanes. Correlation with chain length. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 89, p.6814-6822, 1967 b.
- PATTERSON, D.; DELMAS, G. Corresponding states theories and liquid models. *Disc. Faraday Soc.*, v. 49, p.98-105, 1970.
- PRIGOGINE, I.; TRAPPENIERS, N.; MATHOT, V. Statistical thermodynamics of r-mers and r-mer solutions. *Dis. Faraday Soc.*, v. 15, p.93-107, 1953 a.
- PRIGOGINE, I.; TRAPPENIERS, N.; MATHOT, V. J. On the application of the cell method to r-mer liquids. *Chem. Phys.*, v. 21, p.559-560, 1953 b.