

IMPACTO DA FUNÇÃO OBJETIVO NA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR EM SISTEMAS ELETROLÍTICOS

ROSA L.S.^{1*}, CRUZ N.², PEREIRA, Y. G.², FIALHO, R.², PONTES, K.V.², COSTA, G. M. N.²

¹ Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Industrial

E-mail para contato: liciannep@academico.ufs.br

RESUMO – *Este artigo tem como objetivo realizar um estudo da influência de diferentes funções objetivo na estimação dos parâmetros utilizados na equação UNIQUAC estendida para descrever o equilíbrio líquido-vapor em sistemas eletrolíticos. Dados de equilíbrio líquido vapor (ELV) da literatura para o sistema amônia e água foram utilizados a fim de estimar os parâmetros de interação binária. Observou-se que as três funções objetivo avaliadas descrevem bem, até certa faixa de molalidades de amônia, o sistema eletrolítico nas condições operacionais estudadas. Os resultados motivam estudos futuros sobretudo no que diz respeito a avaliação de outras condições operacionais e outras funções objetivo que levam em consideração composição da fase líquida, por exemplo.*

1. INTRODUÇÃO

Procedimentos de estimação de parâmetros são muito importantes em engenharia química para o desenvolvimento de modelos matemáticos, essenciais para o projeto, otimização e controle avançado de processos químicos. A estimação de parâmetros é um problema de otimização, para o qual deve ser definida uma função objetivo. Esta quantifica a distância entre as previsões do modelo e os resultados experimentais disponíveis. Sendo assim, deve-se ter cautela na escolha da função objetivo. Em modelos termodinâmicos, por exemplo, uma variedade de funções objetivo são disponíveis na literatura. Em geral, estas são expressões matemáticas envolvendo as variáveis de equilíbrio de fases, tais como composição e pressão.

Um estudo comparativo entre duas funções objetivo para estimação do parâmetro de interação binária do modelo UNIQUAC para o sistema não eletrolítico tetraclorometano – ácido acético foi realizado por Young *et al.* (2018). Os autores concluíram que diferentes funções objetivo podem levar a diferentes conclusões e, portanto, o objetivo da estimativa de parâmetros deve ser muito bem definido. Young *et al.* (2020) estimaram parâmetros do modelo UNIQUAC para descrever as não idealidades da fase líquida no equilíbrio líquido-vapor envolvendo diversos eletrólitos fortes (H₂O – NaCl, H₂O – KCl etc). Como resultado, os autores verificaram que os modelos são capazes de calcular satisfatoriamente o equilíbrio vapor-líquido (ELV) desses sistemas, para concentrações de eletrólitos de até 13 molal. Fernández *et al.* (2022) realizaram um procedimento de otimização multi-objetivo (MOP) aplicado ao modelo NRTL, para descrever o ELV do sistema metanoato de metilo + pentano. Os autores compararam os resultados obtidos com MOP e com funções objetivo convencionais. Eles concluíram que ao utilizar MOP uma melhor representatividade dos dados experimentais foi alcançada. Dos trabalhos citados apenas Young *et al.* (2020) estimaram parâmetros para soluções eletrolíticas. Entretanto, os autores

avaliaram eletrólitos fortes que se dissociam completamente no solvente. Nenhum dos estudos citados realizou uma análise comparativa entre as funções objetivo e a seu impacto no resultado da estimação de parâmetros para eletrólitos fraco. Nestes a dissociação das espécies iônicas é parcial e isso representa um novo desafio na formulação do problema de estimação.

Nesse contexto, esse trabalho investiga a influência de diferentes funções objetivo na estimação do parâmetro de interação energética, a_{ij} , da equação UNIQUAC estendida para descrever as não idealidades da fase líquida em sistemas eletrolíticos. O sistema escolhido para a realização desse estudo é amônia/água e os íons OH^- , NH_4^+ e H^+ , resultado da dissociação das espécies. A fase vapor é descrita pela equação de estado de Nakamura, a qual não requer estimação de parâmetros.

2. ASPECTOS METODOLÓGICOS

2.1. FUNÇÕES OBJETIVO E FONTE DE DADOS EXPERIMENTAIS

Este trabalho utilizou dados experimentais de pressão total e composição da fase vapor obtidos por Clifford e Hunter (1932) para o sistema amônia e água em duas temperaturas: 60°C e 90°C. A Tabela 1 mostra três exemplos de funções objetivo utilizadas na estimação de parâmetros em modelos termodinâmicos. Foram consideradas as funções objetivo FO_1 , FO_2 , e FO_3 (Tabela 1) devido aos dados disponíveis e por cada expressão representar um cenário diferente: FO_1 é uma função de pressão, FO_2 está relacionada com composição da fase vapor e FO_3 , com composição da fase vapor e pressão. Na Tabela 1, P_{exp} e P_{calc} são as pressões experimentais e calculadas, $y_{exp,i,j}$ e $y_{calc,i,j}$ são as frações molares na fase vapor, o índice j está associado ao número de componentes na fase vapor e o índice i a quantidade de dados experimentais.

Tabela 1- Funções Objetivo utilizadas para a estimação de parâmetros em modelos termodinâmicos

| Função | Autores | Expressão matemática |
|--------|------------------------------------|---|
| FO_1 | Chen (1980) e Trejos et al. (2006) | $\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right)^2 \right]$ |
| FO_2 | Thomsen K. (1997) | $\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 (y_{exp,i,j} - y_{calc,i,j})^2$ |
| FO_3 | Freitas et al (2013) | $\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right)^2 + \sum_{j=1}^2 (y_{exp,i,j} - y_{calc,i,j})^2 \right]$ |

2.2. PARÂMETRO ESTIMADO

O modelo UNIQUAC para eletrólitos (Sander *et al.*, 1986) é constituído pelas contribuições: combinatorial, residual e o termo de Debye-Hückel. Para o cálculo do termo combinatorial, é necessário o conhecimento da composição na fase líquida, bem como dos parâmetros de componentes puros de volume (r_i) e de superfície (q_i). O termo de Debye-Hückel descreve as interações de longo alcance entre as espécies em solução e depende de parâmetros como força

iônica, massa específica, carga das espécies e do parâmetro de Debye-Hückel. Já o termo residual, além da dependência com a composição na fase líquida e dos parâmetros de componentes puros, necessita também dos parâmetros de interação binária, τ_{ij} , o qual está relacionado com a temperatura de acordo com: $\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right)$, onde T é a temperatura e a_{ij} é o parâmetro de interação energética, o qual deve ser estimado. O sistema $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ contém espécies moleculares e iônicas. Logo, os parâmetros de interação binária, a_{ij} , devem considerar os seguintes tipos de interação: molécula-molécula, molécula-íon e íon-íon. Considerando as espécies: NH_3 , H_2O , OH^- , NH_4^+ e H^+ , têm-se 20 parâmetros a estimar.

3. RESULTADOS E DISCUSSOES

Estimou-se o parâmetro de interação binária, a_{ij} , para a equação UNIQUAC estendida nas temperaturas de 60°C e 90°C. A Figura 1 mostra os parâmetros estimados para a temperatura de 60°C, para as funções objetivo FO_1 , FO_2 e FO_3 . Percebe-se que os parâmetros estimados pelas três funções objetivo possuem a mesma ordem de grandeza, fato que também foi observado para a temperatura de 90°C. É importante ressaltar que as funções objetivo FO_2 e FO_3 envolvem dados de composição na fase vapor, a qual não possui espécies iônicas, porém os parâmetros ajustados nesse trabalho são da fase líquida, a qual apresenta forte não idealidade devido à presença de eletrólitos. Porém, como o sistema está em equilíbrio termodinâmico, as variáveis (pressão, temperatura, composição da fase líquida e vapor) são relacionadas entre si. Os desvios entre dados experimentais e calculados para cada função objetivo são apresentados na Tabela 3, indicando o bom ajuste do modelo para as três funções objetivo utilizadas.

| FO_1 | | | | | |
|----------------------|----------------------|---------------|---------------|--------------|-----------------|
| i,j | H_2O | NH_3 | OH^- | H^+ | NH_4^+ |
| H_2O | 0 | -240,66 | 201,99 | 85,329 | 84,031 |
| NH_3 | 89,401 | 0 | 111,77 | 87,63 | 211,32 |
| OH^- | 131,32 | 127,46 | 0 | 232,31 | 81,96 |
| H^+ | 157,25 | 162,34 | 116,34 | 0 | 34,707 |
| NH_4^+ | 167,71 | 60,916 | 29,943 | 101,3 | 0 |

| FO_2 | | | | | |
|----------------------|----------------------|---------------|---------------|--------------|-----------------|
| i,j | H_2O | NH_3 | OH^- | H^+ | NH_4^+ |
| H_2O | 0 | -204,92 | 182,66 | 32,775 | 129,33 |
| NH_3 | 60,782 | 0 | 214,34 | 70,529 | 111 |
| OH^- | 111,18 | 134,88 | 0 | 78,19 | 86,14 |
| H^+ | 118,65 | 223,13 | 134,06 | 0 | 143,48 |
| NH_4^+ | 135,36 | 102,33 | 33,456 | 106,47 | 0 |

| FO_3 | | | | | |
|----------------------|----------------------|---------------|---------------|--------------|-----------------|
| i,j | H_2O | NH_3 | OH^- | H^+ | NH_4^+ |
| H_2O | 0 | -208,85 | 182,34 | 31,784 | 129,13 |
| NH_3 | 60,536 | 0 | 215,44 | 69,189 | 102,47 |
| OH^- | 112,03 | 135,26 | 0 | 78,647 | 87,145 |
| H^+ | 119,21 | 224,35 | 134,73 | 0 | 144,4 |
| NH_4^+ | 135,59 | 110,79 | 33,275 | 106,76 | 0 |

Figura 1- Tabelas dos parâmetros estimados a 60°C utilizando as funções objetivo FO_1 , FO_2 e FO_3

Tabela 3- Desvio médio entre os dados experimentais e preditos.

| Função Objetivo | Pressão Total (atm) | | Composição da fase vapor | |
|-----------------|---------------------|--------|--------------------------|--------|
| | 60 °C | 90°C | 60 °C | 90°C |
| FO_1 | 2,47%, | 0,94%, | 1,26%, | 1,06%, |
| FO_2 | 2,53% | 1,98% | 1,26% | 0,67% |
| FO_3 | 2,41%. | 1,12%. | 1,26%. | 0,96%. |

Analisando os resultados apresentados, observa-se que para maiores temperaturas o desvio entre os dados experimentais e calculados é menor. Isso pode ser explicado porque em

temperaturas maiores as forças de interação entre as moléculas tendem a diminuir, logo a sensibilidade dos parâmetros fica menor e melhor representatividade dos dados experimentais pode ser alcançada.

4. CONCLUSÃO

Este artigo realizou um estudo da influência de diferentes funções objetivo na estimação dos parâmetros de interação binária da equação UNIQUAC estendida para sistemas eletrolíticos. Os resultados sugerem que as três funções objetivo conseguem estimar satisfatoriamente os parâmetros do modelo para a descrição dos dados de pressão total e composição da fase vapor para o sistema amônia e água com resultados ligeiramente mais precisos em maiores temperaturas. Portanto, este trabalho motiva estudos futuros, sobretudo no que diz respeito à utilização dessa abordagem em sistemas mais complexos, em outras faixas de composição da fase líquida e avaliação de funções objetivo que levam em consideração outras variáveis, como composição na fase líquida.

6. REFERÊNCIAS

CARDONA, C. A., LÓPEZ, J. A., TREJOS, V. M. . Objective functions analysis in the minimization of binary VLE data for asymmetric mixtures at high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 248 (2), 147-157, 2006.

CLIFFORD, I. L. e HUNTER, E.. The System Ammonia-Water At Temperatures Up To 150°C. And At Pressures Up To Twenty Atmospheres. *Research Laboratory of I. C. I. (Alkali) Ltd., Winnington, Northwich, Cheshire, England* October 18, 1932.

FERNÁNDEZ, L.; ORTEGA, J.; SOSA, A. Parametrization of the NRTL Model with a Multiobjective Approach: Implications in the Process Simulation. *Thermo 2022*, 2, 267–288.

FREITAS, D. A., COSTA, G. M. N., GUERRIERI, Y. Expanding Aspen Plus® applications with the use of external models, case study: thermodynamic models for electrolyte solutions. *13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design*. 26 – 30 May 2013, Iguazu Falls, Argentina – Brazil.

SANDER, B., FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chem Eng S.*, 41: 1171–1183, 1986.

THOMSEN, K. Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation, Ph.D Thesis - *Department of Chemical Engineering Technical University of Denmark DK-2800 Lyngby, Denmark*, 1997

YOUNG, A.F. AHÓN, V.R.R. PESSOA, F.L.P., Vapour-Liquid Equilibrium for mixed solvent - strong electrolytes mixtures with EoS/GE models, *J. Chem. Thermodynamics* (2020).

YOUNG AF, MAGALHÃES GDB, PESSOA FLP, AHÓN VRR, Influence of the objective function on parameter estimation for VLE calculation of a binary system. *XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Setembro, 2018 vol. 1 num. 5.