



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Raquel Cavalcanti Galvão

**Análise estatística de modelos termodinâmicos baseados em NRTL para
eletrólitos**

Rio de Janeiro

2017

Raquel Cavalcanti Galvão

Análise estatística de modelos termodinâmicos baseados em NRTL para eletrólitos

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos químicos, petróleo e meio ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima

Prof. Dr. André Luís Alberton

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

G182 Galvão, Raquel Cavalcanti
Análise estatística de modelos termodinâmicos baseados em
NRTL para eletrólitos. / Raquel Cavalcanti Galvão. – 2017.
165 f.

Orientador: Eduardo Rocha de Almeida Lima
André Luís Alberton

Dissertação (Mestre) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto de Química.

1. Termodinâmica – Teses. 2. Eletrólitos - Teses 3.
Estatística – Análise – Teses I. Lima, Eduardo Rocha de
Almeida. – Teses. II. Alberton, André Luís III. Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 544.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
tese.

Assinatura

Data

Raquel Cavalcanti Galvão

Análise estatística de modelos termodinâmicos baseados em NRTL para eletrólitos

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos químicos, petróleo e meio ambiente.

Aprovado em 2 de março de 2017.

Orientadores :

Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima
PPG-EQ/Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. André Luís Alberton
PPG-EQ/Instituto de Química - UERJ

Banca Examinadora :

Prof. Márcio Luis Lyra Paredes
Instituto de Química – UERJ

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa
Laboratório de Desenvolvimento de Software para Otimização e Controle de Processos (Lades) – UFRJ

Prof. Márcio Schwaab
Departamento de Engenharia Química – UFRGS

Rio de Janeiro

2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus familiares, principalmente, aos meus pais Jorge e Lucia e ao meu irmão Luiz Fernando.

AGRADECIMENTOS

À Deus agradeço a oportunidade de desenvolver esta dissertação e a tudo que Ele proporcionou na minha vida.

À minha mãe, Lucia, e ao meu pai, Jorge, agradeço incentivo a minha constante qualificação profissional e ao apoio.

Ao meu irmão, Luiz Fernando, agradeço à colaboração, incentivo e apoio emocional.

Aos professores André Luis Alberton e Eduardo Lima, agradeço pela paciência, atenção, compreensão e orientação.

À Kese Alberton agradeço pela ajuda, boa vontade e auxílio na elaboração da dissertação.

Ao CNPq agradeço o apoio financeiro durante parte do mestrado.

RESUMO

GALVÃO, Raquel Cavalcanti. *Análise estatística de modelos termodinâmicos baseados em NRTL para eletrólitos*. 2017, 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Soluções eletrolíticas têm grande aplicação em processos, desta maneira o cálculo rigoroso e preciso das propriedades termodinâmicas dos eletrólitos constitui uma base sólida para os cálculos de equilíbrio de fase e para a simulação de processos químicos envolvendo eletrólitos. Nesse sentido, a validação do modelo e de seus parâmetros se mostra interessante e importante para que se tenha confiança na predição. Assim, dois modelos de energia em excesso de Gibbs, e-NRTL e e-NRTL refinado, são avaliados qualitativamente e estatisticamente neste trabalho. A análise preliminar com o estudo de caso visa avaliar o comportamento assim como a adequabilidade do modelo (teste de Fisher) em sistemas eletrolíticos de diferentes complexidades: sistema aquoso com um eletrólito, sistema multieletrólítico e sistema eletrolítico com solvente misto. Os estudos de caso são realizados a temperatura de 298,15 K exceto no sistema eletrolítico com solvente misto que é realizado a 298 K. Posteriormente, a avaliação estatística dos modelos é realizada, em cada tipo de sistema eletrolítico, a partir da identificação paramétrica via análise de sensibilidade local baseada na ortogonalização de Gram-Schmidt. Destaca-se que na identificabilidade paramétrica, a temperatura é considerada um fator para a avaliação dos sistemas aquosos com um eletrólito e do sistema multieletrólito. Já no sistema eletrolítico com solvente misto, a temperatura é mantida constante a 298 K. Ademais, o presente trabalho utiliza parâmetros binários, tanto no estudo de caso como na avaliação estatística, previamente estimados obtidos na literatura. Investiga-se também a influência do conjunto paramétrico identificável na região de confiança paramétrica (RC). Isto posto, a determinação da RC de ambos modelos termodinâmicos é proposta a partir de dois conjunto de parâmetros identificáveis sendo o primeiro conjunto correspondente a todos os parâmetros selecionados, enquanto o segundo conjunto exclui o parâmetro selecionado de menor efeito na predição. No presente trabalho, ratifica-se que ambos os modelos termodinâmicos são capazes de representar qualitativamente o comportamento dos sistemas eletrolíticos, no entanto sistema com alta concentração de eletrólito e/ou elevada quantidade de solvente não aquoso não são bem representados. A partir de considerações estatísticas, a adequabilidade dos modelos aos dados experimentais reportados na literatura é realizado ao se determinar o intervalo de confiança da constante de proporcionalidade (β), referente à variância experimental, que satisfaz a equivalência de variâncias conforme teste de Fisher. Assim, verifica-se baixos erros experimentais compatíveis com a modelagem em sistemas eletrolíticos aquoso e de multieletrólitos. Em contrapartida, erros elevados são compatíveis com modelagem em sistema eletrolítico com solvente misto, principalmente, devido ao conjunto experimental. A identificação paramétrica apenas seleciona parâmetros provenientes do termo de contribuição de curto alcance, assim a distância de máxima aproximação (a) usual é adequado. Verifica-se que ambos modelos super dimensionam a RC dos sistema eletrolíticos, exceto para o sistema eletrolítico com solvente misto, para o qual foram obtidas regiões abertas. Além disso, demonstra-se que as RC são influenciadas pelo conjunto de parâmetros estimáveis.

Palavras-chave: E-NRTL. E-NRTL refinado. Identificabilidade paramétrica. Região de confiança.

ABSTRACT

GALVÃO, Raquel Cavalcanti. *Statistical analysis of thermodynamic models based on electrolyte-NRTL*. 2017, 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Electrolytic solutions have great application in industrial processes so rigorous and accurate calculation of thermodynamic properties of electrolytes consists of a solid basis for phase equilibrium calculations and also for a simulation of chemical processes within electrolytes. Therefore, a validation of the model and its parameters is interesting and important to have confidence in the prediction. Thus, two Gibb's energy models in excess, e-NRTL and refined e-NRTL are qualitatively and statistically analyzed in this work. The preliminary analysis with the case of study aims to evaluate the behavior as well as the suitability of the model (Fisher's test) in electrolyte systems of different complexities: aqueous electrolyte system, aqueous multi-electrolyte system and mixed solvent electrolyte system. The case of study are done at a temperature of 298.15 K, except the mixed solvent electrolyte system which is done at 298 K. Subsequently, the statistical evaluation of the models is done, in each type of electrolytic system, using the parametric identification through local sensitivity analysis based on Gram-Schmidt orthogonalization. It is noteworthy that in parametric identifiability, the temperature is considered a factor for the evaluation of aqueous electrolyte systems and aqueous multielectrolyte system, whereas, in the evaluation of mixed solvent electrolyte system, the temperature is kept constant at 298 K. In addition, the present work uses binary parameters, both in the case study and in the statistical evaluation, previously estimated and obtained in the literature. We also investigate the influence of the identifiable parametric set in the parametric confidence region. Therefore, the determination of the parametric confidence region of both thermodynamic models is proposed from two set of identifiable parameters being the first set corresponding to all the selected parameters, while the second set excludes the identifiable parameter of smaller effect in the prediction. In the present work, it is ratified that both thermodynamic models are able to represent qualitatively the behavior of electrolytic systems, however system with high electrolyte concentration and/or high amount of non-aqueous solvent are not well represented. From statistical considerations, the suitability of the models to the experimental data reported in the literature is performed by determining the confidence interval of the proportionality constant (β), referring to the experimental variance, which satisfies the equivalence of variances according to Fisher's test. Thus, low compatible experimental errors with modeling in aqueous electrolyte systems and multielectrolyte systems are observed. In contrast, high experimental errors are compatible with electrolytic modeling with mixed solvent, mainly due to the experimental set. Parametric identification only selects parameters from the short-range contribution term, so the usual distance of closest approach (a) is adequate. It is verified that both models over-dimension the parametric confidence regions of the electrolytic system, except the mixed solvent electrolyte system for which open regions are obtained. Furthermore, it is shown that confidence regions are influenced by the set of estimable parameters.

Keywords: E-NRTL. Refined E-NRTL. Parametric identification. Confidence region.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Representação dos tipos de célula de acordo com as hipóteses do modelo.....	38
Figura 2-	Ilustração das sub-regiões da análise de sensibilidade de dois sistemas eletrolíticos (sistema aquoso com eletrólito único e do sistema eletrolítico com solvente misto)	82
Figura 3-	Ilustração das sub-regiões da análise de sensibilidade de sistemas aquoso multieletrólito	83
Figura 4-	Representação do elipsoide (hiper-elipse) de confiança paramétrica e suas projeções elípticas nos planos paramétricos. A linha continua indica a condição de projeção elíptica satisfeita, enquanto a linha pontilhada indica que tal condição não é respeitada	92
Figura 5-	Esquema que representa as fases do procedimento de população da RC.....	97
Figura 6-	Representação da RC paramétrica elíptica projetada no plano θ_1 e θ_2 com seus eixos característicos (z_1 e z_2) onde o retângulo circunscrito a elipse ilustra a primeira fase do procedimento de população da RC e o retângulo tracejado em negrito indica o retângulo estendido que se baseia no retângulo tracejado interno.....	98
Figura 7-	Comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico com a molalidade do sal a temperatura de 298,15 K do sistema eletrolítico NaCl-H ₂ O .Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959) e o simulado é obtido neste trabalho.....	100
Figura 8-	Comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico com a molalidade do sal a temperatura de 298,15 K do sistema eletrolítico KCl-H ₂ O .Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959) e o simulado é obtido neste trabalho.....	101
Figura 9-	Comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico com a molalidade do sal a temperatura de 298,15 K do sistema	

	eletrolítico LiCl-H ₂ O .Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Mussini, Mussini e Sala (2000) e o simulado é obtido neste trabalho.....	102
Figura 10-	Comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico com a molalidade do sal até 6 molal a temperatura de 298,15 K do sistema eletrolítico LiCl-H ₂ O .Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Mussini, Mussini e Sala (2000) e o simulado é obtido neste trabalho.....	103
Figura 11-	Comportamento do logaritmo do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do NaCl com a fração molal de KCl livre de solvente do sistema eletrolítico NaCl-KCl-H ₂ O a temperatura de 298,15 K utilizando o modelo e-NRTL com diferentes valores do $\tau_{(NaCl,KCl)}$ sendo $\tau_{(NaCl,KCl)}=0$ (curva azul), $\tau_{(NaCl,KCl)}=0,25$ (curva azul claro) e $\tau_{(NaCl,KCl)}=0,5$ (curva verde). Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959), o simulado é obtido neste trabalho e também comparado com a simulação de Bollas, Chen e Barton (2008).....	106
Figura 12-	Comportamento do logaritmo do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do KCl com a fração molal de KCl livre de solvente do sistema eletrolítico NaCl-KCl-H ₂ O a temperatura de 298,15 K utilizando o modelo e-NRTL com diferentes valores do $\tau_{(NaCl,KCl)}$ sendo $\tau_{(NaCl,KCl)}=0$ (curva azul), $\tau_{(NaCl,KCl)}=0,25$ (curva azul claro) e $\tau_{(NaCl,KCl)}=0,5$ (curva verde). Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959), o simulado é obtido neste trabalho e também comparado com a simulação de Bollas, Chen e Barton (2008).....	107
Figura 13-	Comportamento do logaritmo do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do NaCl com a fração molal de KCl livre de solvente do sistema eletrolítico NaCl-KCl-H ₂ O a temperatura de 298,15 K utilizando o modelo e-NRTL refinado com diferentes valores do $\tau_{(NaCl,KCl)}$ sendo $\tau_{(NaCl,KCl)}=0$ (curva azul), $\tau_{(NaCl,KCl)}=0,25$ (curva azul claro) e $\tau_{(NaCl,KCl)}=0,5$ (curva verde). Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959), o simulado é	

	obtido neste trabalho e também comparado com a simulação de Bollas, Chen e Barton (2008).....	108
Figura 14-	Comportamento do logaritmo do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do KCl com a fração molal de KCl livre de solvente do sistema eletrolítico NaCl-KCl-H ₂ O a temperatura de 298,15 K utilizando o modelo e-NRTL refinado com diferentes valores do $\tau_{(NaCl,KCl)}$ sendo $\tau_{(NaCl,KCl)}=0$ (curva azul), $\tau_{(NaCl,KCl)}=0,25$ (curva azul claro) e $\tau_{(NaCl,KCl)}=0,5$ (curva verde). Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959), o simulado é obtido neste trabalho e também comparado com a simulação de Bollas, Chen e Barton (2008).....	109
Figura 15-	Comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do LiCl com a molalidade do LiCl no sistema eletrolítico LiCl-CH ₃ OH-H ₂ O a temperatura de 298 K e com 20% (curva vermelha), 40% (curva rosa) e 80% (curva azul) de CH ₃ OH. Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Mussini, Mussini e Sala (2000) e o simulado é obtido neste trabalho.....	113
Figura 16-	Comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do LiCl com a molalidade do LiCl no sistema eletrolítico LiCl-CH ₃ OH-H ₂ O a temperatura de 298 K e com 0% (curva verde), 20% (curva vermelha), 40% (curva rosa) e 80% (curva azul) de CH ₃ OH. Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Mussini, Mussini e Sala (2000) e o simulado é obtido neste trabalho.....	114
Figura 17-	Região de confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema NaCl-H ₂ O com 10 pseudo-experimentais e 3000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL com 93% de nível de confiança.....	123
Figura 18-	Região de Confiança do sistema NaCl-KCl-H ₂ O com 50 pseudo pontos experimentais; 6 parâmetros selecionados; 2100 combinações de parâmetros testados e modelo e-NRTL.....	124
Figura 19-	Região de confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema NaCl-H ₂ O com 10 pseudo-experimentais e 3000 combinações	

	de parâmetros testados no modelo e-NRTL refinado com 93% de nível de confiança.....	127
Figura 20-	Região de confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema KCl-H ₂ O com 10 pseudo-experimentais e 2000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL com 75% de nível de confiança.....	128
Figura 21-	Região de confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema LiCl-H ₂ O com 10 pseudo pontos experimentais; 3 parâmetros selecionados; 5000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL refinado com 95% de nível de confiança.....	131
Figura 22-	Região de confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema LiCl-H ₂ O com 10 pseudo pontos experimentais; 4 parâmetros selecionados; 5000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL com 95% de nível de confiança.....	132
Figura 23-	Região de Confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema NaCl-KCl-H ₂ O com 95% de nível de confiança, 50 pseudo pontos experimentais; 3 parâmetros selecionados; 2500 combinações de parâmetros testados e modelo e-NRTL.....	136
Figura 24-	Região de Confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema NaCl-KCl-H ₂ O com 95% de nível de confiança, 50 pseudo pontos experimentais; 5 parâmetros selecionados; 2500 combinações de parâmetros testados e modelo e-NRTL refinado.....	137
Figura 25-	Região de Confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema NaCl-KCl-H ₂ O com 95% de nível de confiança, 50 pseudo pontos experimentais; 2 parâmetros selecionados; 2000 combinações de parâmetros testados e modelo e-NRTL.....	139
Figura 26-	Região de Confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema NaCl-KCl-H ₂ O com 95% de nível de confiança, 50 pseudo pontos experimentais; 4 parâmetros selecionados; 2000 combinações de parâmetros testados e modelo e-NRTL refinado.....	140
Figura 27-	Região de Confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema LiCl-H ₂ O-CH ₃ OH com 95% de nível de confiança, 50 pseudo	

	pontos experimentais, 4 parâmetros selecionados, 2000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL.....	144
Figura 28-	Região de Confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema LiCl-H ₂ O-CH ₃ OH com 95% de nível de confiança, 50 pseudo pontos experimentais, 4 parâmetros selecionados, 2000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL refinado.....	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Sistemas dos estudos de caso.....	71
Tabela 2-	Densidade do solvente misto.....	76
Tabela 3-	Coeficientes para cálculo do parâmetro binário em função da temperatura.....	78
Tabela 4-	Tabela com dados para a análise de sensibilidade local.....	80
Tabela 5-	Esquema das sub-regiões da análise de sensibilidade de sistemas aquoso com eletrólito único.....	81
Tabela 6-	Esquema das sub-regiões da análise de sensibilidade de sistemas aquoso multieletrólito.....	81
Tabela 7-	Esquema das sub-regiões da análise de sensibilidade de sistema eletrolítico com solvente misto.....	82
Tabela 8-	Desvio Padrão de sistema eletrolítico aquoso simulado neste trabalho e dos dados da literatura obtidos experimentalmente.....	104
Tabela 9-	Erro amostral do coeficiente de atividade e a molalidade do saldos sistemas NaCl-H ₂ O, KCl-H ₂ O e sistema LiCl-H ₂ O com baixas a moderada concentração.....	104
Tabela 10-	Valor absoluto da diferença entre simulação deste trabalho com a simulação de Bollas, Chen e Barton (2008).....	110
Tabela 11-	Erro amostral absoluto do sistema multieletrólito entre a simulação deste trabalho com dados experimentais de Robinson e Stokes (1959).....	111
Tabela 12-	Desvio Padrão do sistema multieletrólito NaCl-KCl-H ₂ O com os dados simulados neste trabalho e os dados da literatura obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959).....	111
Tabela 13-	Relação do desvio padrão no sistema LiCl-CH ₃ OH-H ₂ O com os dados simulados neste trabalho e os dados da literatura obtidos experimentalmente por Mussini, Mussini e Sala (2000).....	115
Tabela 14-	Diferença entre valores experimentais e preditos (erro amostral absoluto) para sistema LiCl-CH ₃ OH-H ₂ O com os modelos termodinâmicos simulados neste trabalho e dados da literatura obtidos experimentalmente por Mussini, Mussini e Sala (2000).....	116

Tabela 15-	Média do coeficiente de atividade médio molal assimétrico e a variância preditiva de sistemas eletrolítico aquoso simples e de sistema eletrolítico com solvente misto.....	118
Tabela 16-	Média do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do NaCl e a variância preditiva em sistemas multieletrólito.....	118
Tabela 17-	Média do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do KCl e a variância preditiva em sistemas multieletrólito.....	118
Tabela 18-	Valor da constante de proporcionalidade (β) de sistemas eletrolítico aquoso simples e de sistema eletrolítico com solvente misto.....	119
Tabela 19-	Valor da constante de proporcionalidade (β) do sistema multieletrólito aquoso.....	120
Tabela 20-	Valor da constante de proporcionalidade (β) do sistema multieletrólito aquoso.....	120
Tabela 21-	Resultados da análise de sensibilidade do sistema NaCl – H ₂ O para 10, 20, 50 e 100 pontos pseudo-experimentais gerados por Monte Carlo correspondem aos parâmetros coincidentes para os diferentes pontos.....	122
Tabela 22-	Resultados da análise de sensibilidade do sistema KCl para 10, 20 e 50 pontos pseudo-experimentais gerados por Monte Carlo correspondem aos parâmetros coincidentes para os diferentes pontos.....	126
Tabela 23-	Resultados da análise de sensibilidade do sistema LiCl–H ₂ O para 10, 20, 50 e 100 pontos pseudo-experimentais gerados por Monte Carlo correspondem aos parâmetros coincidentes para os diferentes pontos.....	129
Tabela 24-	Resultados da análise de sensibilidade do sistema multieletrólito com 50 pontos pseudo-experimentais gerados por Monte Carlo correspondem aos parâmetros coincidentes para os diferentes pontos.....	133
Tabela 25-	Resultados da análise de sensibilidade do sistema LiCl-H ₂ O-CH ₃ OH.....	142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASG	Análise de sensibilidade global
ASL	Análise de sensibilidade local
ASV	Análise de fator por varredura
DEA	Dietanolamina
DH	Teoria de Debye – Hückel
ELL	Equilíbrio líquido- líquido
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
E-NRTL	<i>Electrolyte -Nonrandom two-liquid</i>
E-UNIQUAC	<i>Electrolyte Universal Quasi Chemical</i>
FIM	Matriz de informação de Fisher
GA	Gás ácido
G ^E	Energia em excesso de Gibbs
HNC	<i>Hypernetted chain</i>
IC	Intervalo de confiança
LR	<i>Long range</i>
L-R	A abordagem de Lewis-Randal
MC	Método Monte Carlo
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
M-M	A abordagem de McMillan-Mayer
MSA	<i>Mean Spherical Approximation</i>
NRTL	<i>Nonrandom two-liquid</i>
PB	Equação Poisson-Boltzmann
PDH	Pitzer-Debye- Hückel
PR	Equações de estado Peng-Robinson
PY	<i>Percus-Yevick</i>
R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 e R8	Subregiões de busca da análise de sensibilidade
RC	Região de confiança (paramétrica)
SO	Solvente orgânico
SR	<i>Short range</i>
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UNIFAC	UNIQUAC <i>Functional group activity coefficients</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quasi Chemical</i>
XDH	Extensão da teoria de Debye-Hückel
NC	Número de espécies químicas presentes no sistema

LISTA DE SÍMBOLOS

n	Número de mols do sistema
G	Energia de Gibbs
i	Índice de espécie química
j	Índice de espécie química
μ_i	Potencial químico da espécie i
NC	Número total de espécie química
V	Volume
S	Entropia
β, α	Índice indicador de fases do sistema
T	Temperatura
P	Pressão
R	Constante universal dos gases.
$^\circ$	Sobrescrito que indica: estado de referência
$^{\wedge}$	Sobrescrito que indica: em solução
x	Fração molar
γ	Coefficiente de atividade
M	Propriedade termodinâmica extensiva
E	Sobrescrito de propriedade em excesso
ideal	Sobrescrito de propriedade ideal
$C.c$	Subscrito indicador de cátion
$A.a$	Subscrito indicador de ânion
ν_C	Coefficiente estequiométrico do cátion
ν_A	Coefficiente estequiométrico do ânion
C	Sobrescrito indicador de cátion
A	Sobrescrito indicador de ânion
Z_C	Valor absoluto da carga positiva do cátion
Z_A	Valor absoluto da carga negativa do ânion
m	Molalidade
MM	Massa molar
s'	Subscrito indicador de solvente puro
s	Subscrito indicador de solvente (meio)
m	Sobrescrito indicador de molalidade
x	Sobrescrito indicador de fração molar
c	Sobrescrito indicador de concentração
$M_{\nu_C} \chi_{\nu_A}$	Representação de sal
M^{+Z_C}	Representação do cátion
χ^{-Z_A}	Representação de ânion
γ_{\pm}	Coefficiente de atividade médio
m_{\pm}	Molalidade média
ν	Coefficiente estequiométrico total
*	Sobrescrito indicador de convenção assimétrica
∞	Sobrescrito indicador de diluição infinita
d_i	Densidade do meio i
w	Fração mássica
z_i	Carga do íon i

N_A	Número de Avogadro
ϵ_0	Permissividade do vácuo
D_S	Constante dielétrica do solvente (meio)
ϵ_S	Permissividade relativa do solvente (meio)
k	Constante de Boltzmann
e	Carga de elétron
A	Parametro de Debye-Hückell
a	<i>Distance of closest approach</i> ou distância de máxima aproximação ou distância da aproximação mais próxima
I	Força iônica
A	Energia livre de Helmholtz residual
LR	Sobrescrito indicador de longo alcance
SR	Sobrescrito indicador de curto alcance
ϕ	Coefficiente de fugacidade
\emptyset	Coefficiente de atividade osmótico
(M-M)	Sobrescrito de abordagem de McMillan Mayer
(L-R)	Sobrescrito de abordagem de Lewis-Randal
A_\emptyset	Parâmetro usual de Debye- Hückel
I_x	Força iônica em termos de fração molar
x_{ji}, x_{ii}	Fração molar local
$g_{ji}, g_{ii},$	Parâmetro do NRTL
$g_{ji,ki}$	
α	Parâmetro de não-aleatoriedade
$\tau_{ji}, \tau_{ii}, \tau_{ji,ki}$	Parâmetro de energia de interação binário NRTL
G_{ji}, G_{ii}	Energia de interação
X	Fração molar efetiva
C	Fator de conversão da fração molar para fração molar efetiva
w	Subscrito indicador de água
m	Subscrito indicador de solvente e soluto molecular
a	Subscrito indicador de espécies aniônicas
c	Subscrito indicador de espécies catiônicas
D_W	Constante dielétrica da água
ϵ_W	Permissividade relativa da água
F	F crítico da distribuição de Fisher
r	Raio iônico de Born
β	Constante de proporcionalidade do desvio experimental
x'	Fração molar isenta de íons
w'	Fração mássica isenta de íons
Y_a	Frações iônicas – ânion
Y_c	Frações iônicas – cátion
F_{obj}	Função Objetiva
θ	Parâmetro
Ψ	Valor limite de corte
χ^2	Chi-quadrado
α_{IC}	Nível de confiança
$\underline{\underline{H}}_{\theta^m}$	Hessiana da função obketivo
∇	Gradiente

$\underline{\underline{V_Y}}$	Matriz de covariância dos desvios experimentais da variável resposta
s_{pred}^2	Variância preditiva
s_{exp}^2	Variância experimental
s	Desvio
$\underline{\underline{B}}$	Matriz de sensibilidade
$\underline{\underline{M_{B,N}}}$	Matriz de sensibilidade normalizada
$\underline{\underline{M_{B,N}^{SEL}}}$	Matriz de sensibilidade local normalizada dos parâmetros selecionados
$\underline{\underline{M_{ORT}}}$	Matriz ortogonal
$\underline{\underline{M_{RES}}}$	Matriz residual
β	Constante de proporcionalidade que satisfaz o intervalo de confiança
γ_{\pm}^*	Coefficiente de atividade médio molal assimétrico
$\bar{\gamma}_{exp}^*$	Média do coeficiente de atividade médio molal assimétrico
θ^m	Parâmetro estimado
M	Matriz resultante da divisão entre matriz FIM e chi-quadrado
p	Ponto p no plano paramétrico
T	escalar auxiliar
\underline{u}	vetor ortogonal ao plano paramétrico
z_1, z_2	eixo característicos
a, b, c	Coefficientes da equação de Bháskara
$\underline{\underline{S}}$	Matriz de projeção
$\underline{\underline{D_S}}$	Matriz de vetores característicos da matriz $\underline{\underline{S}}$
$\underline{\underline{\Lambda_S}}$	Matriz diagonal de valores característicos da matriz $\underline{\underline{S}}$
\underline{z}	Vetor de eixo característicos da elipse
λ	Elemento autovalor
a_{τ}	Primeiro coeficiente do parâmetro binário de energia em função da temperatura
b_{τ}	Segundo coeficiente do parâmetro binário de energia em função da temperatura
c_{τ}	Terceiro coeficiente do parâmetro binário de energia em função da temperatura

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	20
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
1.1	Modelagem termodinâmica de sistemas eletrolíticos	23
1.1.1	<u>Teoria de interações iônicas (interações de longo alcance)</u>	29
1.1.2	<u>Modelo NRTL eletrólito (e-NRTL)</u>	33
1.1.3	<u>Modelo NRTL para eletrólitos refinado (Refined e-NRTL)</u>	51
1.2	Análises estatísticas e suas aplicações em modelos termodinâmicos	58
1.2.1	<u>A região de confiança paramétrica</u>	58
1.2.2	<u>Análise de sensibilidade de parâmetros</u>	62
1.2.3	<u>Identificabilidade de parâmetros</u>	63
1.2.4	<u>Avaliação dos parâmetros identificados</u>	64
1.2.5	<u>Teste de Fisher (teste F)</u>	65
1.2.6	<u>Identificabilidade de parâmetros aplicada a sistemas eletrolíticos</u>	66
2	METODOLOGIA	69
2.1	Estudo de Caso	70
2.1.1	<u>Sistema NaCl-H₂O</u>	72
2.1.2	<u>Sistema KCl-H₂O</u>	73
2.1.3	<u>Sistema LiCl-H₂O</u>	73
2.1.4	<u>Sistema com múltiplos eletrólitos (NaCl-KCl-H₂O)</u>	73
2.1.5	<u>Sistema com múltiplos solventes (LiCl-CH₃OH-H₂O)</u>	74
2.2	Avaliação estatística	76
2.2.1	<u>Análise de sensibilidade paramétrica</u>	77
2.2.2	<u>Avaliação do modelo</u>	85
2.2.3	<u>Região de Confiança</u>	87
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
3.1	Estudo de Caso	99
3.1.1	<u>Sistemas com apenas um sal e solvente</u>	99
3.1.2	<u>Sistema com múltiplos eletrólitos (NaCl-KCl-H₂O)</u>	105
3.1.3	<u>Sistema com múltiplos solventes (LiCl-CH₃OH-H₂O)</u>	112
3.1.4	<u>Intervalo de confiança para a variância</u>	116
3.1.5	<u>Análise comparativa dos estudos de caso</u>	120
3.2	Identificabilidade de parâmetros e avaliação das regiões de confiança	121
3.2.1	<u>Sistemas NaCl – H₂O</u>	121
3.2.2	<u>Sistemas KCl – H₂O</u>	125
3.2.3	<u>Sistemas LiCl – H₂O</u>	129
3.2.4	<u>Sistema com múltiplos eletrólitos (NaCl-KCl-H₂O)</u>	133
3.2.5	<u>Sistema com múltiplos solventes (LiCl-CH₃OH-H₂O)</u>	141
	CONCLUSÃO	147
	REFERÊNCIAS	151
	APÊNDICE A – Exemplificação do procedimento empregado na construção da região de Confiança paramétrica.....	157
	APÊNDICE B –Valores do F crítico da distribuição de Fisher obtidos em Scilab e utilizados no procedimento de determinação do intervalo das	

variâncias onde os sistemas eletrolíticos NaCl-H ₂ O, KCl-H ₂ O, LiCl-H ₂ O (até 6 molal de sal), NaCl-KCl-H ₂ O e LiCl-H ₂ O – CH ₃ OH.....	160
APÊNDICE C – RC obtida no cenário 1 (todos parâmetros identificáveis) e cenário 2 (exclusão do último parâmetro identificável) no estudo do modelo e-NRTL refinado.....	161
APÊNDICE D – Demais RC obtida no cenário 1 (todos parâmetros identificáveis) e cenário 2 (exclusão do último parâmetro identificável) no estudo do modelo e-NRTL refinado.....	162
APÊNDICE E – RC obtida no cenário 1 (todos parâmetros identificáveis) e cenário 2 (exclusão do último parâmetro identificável) no estudo do modelo e-NRTL.....	163

INTRODUÇÃO

Soluções eletrolíticas têm grande aplicação em processos, como por exemplo o uso de sais e solventes na extração líquido-líquido, destilação extrativa (para a quebra de azeotropismo), remoção de gases ácidos de corrente gasosa empregado a absorção, entre outras

Nesse sentido, o conhecimento do comportamento de tais soluções torna-se essencial. Segundo, Olivares e Mcquarrie (1975), a teoria de Debye-Hückell que obedece aos princípios eletrostáticos e trata íons como cargas pontuais, é considerada a primeira teoria molecular bem sucedida das soluções eletrolíticas. No entanto, Lee (1988) relata a limitação da aplicação da teoria de Debye-Hückell à solução eletrolítica em baixas concentrações.

Não surpreende, portanto, que diversas investigações venham sendo conduzidas sobre o assunto, com destaque ao desenvolvimento de modelos termodinâmicos do coeficiente de atividade das espécies em solução (γ) para o cálculo das propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas para aplicações de engenharia (LIN *et al.*, 2010).

Desta maneira, cálculo rigoroso e preciso das propriedades termodinâmicas dos eletrólitos constitui uma base sólida para os cálculos de equilíbrio de fase e para a simulação de processos químicos envolvendo eletrólitos. Lin *et al.* (2010) afirma que não se garante a qualidade de modelo termodinâmico quando o modelo representa com precisão um conjunto limitado de dados. Assim, uma boa representação matemática dos fenômenos é crucial, mas também se faz de grande importância a busca não somente valiro modelo e seus parâmetros, mas também os avaliar estatisticamente para que se tenha confiança na predição.

Deste modo, os modelos termodinâmicos para soluções eletrolíticas consistem, tradicionalmente, em termos de longo alcance que corresponde à interações eletrostáticas entre um ou mais íons e o termo de curto alcance que leva em consideração as interações íon dipolo e as interações não eletrostática (LIN *et al.*, 2010). Dentre os modelos de composição local baseados na energia livre de Gibbs, o NRTL para eletrólitos (CHEN *et al.*, 1982) e o NRTL para eletrólitos refinado (BOLLAS, CHEN e BARTON, 2008) estão entre os mais amplamente empregados. Ambos modelos são versáteis, ou seja, aplicáveis a uma grande variedade de sistemas, sem restrições quanto ao número de eletrólitos, solventes ou faixa de molalidade, além de ter capacidade de prever o efeito da temperatura sobre o comportamento da solução e a simplicidade algébrica do modelo. Por outro lado, o modelo e-NRTL refinado apresenta equações matemáticas mais complexas em razão da derivação da equação de energia de Gibbs

considerar rigorosamente os termos de longo alcance dependentes da composição visando evitar a inconsistência termodinâmica em sistema multieletrólitos.

À medida que a complexidade do sistema eletrolítico aumenta, aumenta-se o número de parâmetros de tais modelos e, assim, surgem algumas perguntas de natureza estatística associada à estimação paramétrica de tais modelos, tais como:

Dentre os objetivos específicos estão:

- A informação experimental possível de ser obtida em laboratório é suficiente para a estimação dos parâmetros destes modelos?
- A colinearidade paramétrica permite obter qual grupo de parâmetros a serem estimados?
- Como são os formatos das regiões de confiança em alguns destes sistemas? Desviam-se das formas elípticas tipicamente empregadas para obtenção dos erros paramétricos?

Visando responder a tais perguntas, o presente trabalho investiga estatisticamente os modelos termodinâmicos para eletrólitos de composição local selecionados: e-NRTL e o e-NRTL refinado. Além dos questionamentos abordados, ressalta-se a existência de poucos trabalhos científicos nesta área como o de Costa (2011) que buscam avaliações estatísticas de modelos termodinâmicos.

Deste modo, evidencia-se a importância de investigações estatísticas acerca de modelos para eletrólitos como o e-NRTL, constituindo-se, portanto, um dos fatores motivadores para a presente dissertação.

O trabalho é organizado em 4 tópicos gerais. O primeiro tópico corresponde a revisão bibliográfica que apresenta a introdução de conceitos termodinâmicos fundamentais e conceitos das teorias de eletrólitos para a compreensão do sistema eletrolítico em processos industriais. Após a introdução dos conceitos, os modelos estudados são apresentados e discutidos, seguidos de uma breve noção de conteúdo estatísticos e avaliações estatísticas relevantes para a análise dos modelos termodinâmicos.

No tópico referente à metodologia, o trabalho desenvolvido é subdividido em duas etapas gerais. A primeira etapa consiste na avaliação do desempenho dos modelos termodinâmicos com a utilização do estudo de caso de sistema eletrolíticos a partir de parâmetros binários de interação previamente ajustados. Esses parâmetros binários dos modelos termodinâmicos são disponibilizados em trabalhos científicos de Chen *et al.* (1982), Chen e

Evans (1986), Chen *et al.* (1999) e Mock Evans e Chen (1986). Os estudos de caso envolvem sistemas aquosos com: (i) apenas um eletrólito a temperatura de 298,15 K; (ii) sistema aquoso multieletrólito a temperatura de 298,15 K; e (iii) o sistema eletrolítico com solvente misto a temperatura de 298 K.

Enquanto que a segunda etapa geral do procedimento corresponde à avaliação estatísticas dos modelos investigados aplicados aos sistemas do estudo de caso levando em consideração a influência de temperatura, com exceção do sistema eletrolítico com solvente misto. Vale ressaltar que os parâmetros binários de interação dos modelos termodinâmicos em função da temperatura são obtidos em trabalhos da literatura como Chen e Yana (2011) e Hossain, Bhattacharia e Chen (2015).

Além disso, o tópico de metodologia descreve o procedimento de cálculo do coeficiente de atividade assim como o procedimento da avaliação estatística dos modelos selecionados.

Já no terceiro tópico, os resultados da avaliação de adequação ou não do modelo aos dados experimentais são apresentados e discutidos assim como a qualidade do modelo é realizado através de dados estatísticos como desvio padrão e erro amostral, teste de equivalência de variâncias, identificabilidade de parâmetros via análise de sensibilidade e a determinação da região de confiança paramétrica. E finalmente, os tópicos finais apresentam as conclusões e sugestões para continuação deste trabalho.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta o desenvolvimento de conceitos importantes para a compreensão de sistemas que envolvem soluções eletrolíticas bem como fundamentos estatísticos necessários para a realização de análises aplicadas aos modelos termodinâmicos e-NRTL e e-NRTL refinado.

Inicialmente, as noções a respeito de eletrólitos, teoria de interações iônicas, os modelos investigados são apresentados e seguidos dos conteúdos estatísticos que abrangem conhecimentos acerca de região de confiança paramétrica, análise de sensibilidade de parâmetros, identificabilidade paramétrica e intervalo de confiança.

Posteriormente, o trabalho de Costa (2011) que compara estatisticamente modelos termodinâmicos baseados na energia livre em excesso de Gibbs é descrito detalhadamente. Além disso, um dos sistemas de maior interesse prático da modelagem de sistemas eletrolíticos e que, em parte, impulsionou o desenvolvimento de tais modelos, é o sistema de absorção de gases ácidos por soluções de aminas.

1.1 Modelagem termodinâmica de sistemas eletrolíticos

Para o desenvolvimento de modelos de coeficiente de atividade, o conceito de propriedades de excesso torna-se fundamental. O conceito de propriedade em excesso molar pode ser aplicado a qualquer propriedade termodinâmica extensiva, representada genericamente M . A propriedade em excesso expressa a diferença entre o valor real da propriedade de uma solução e o valor da propriedade em uma solução ideal, na mesma temperatura, pressão e composição (SMITH; VAN NESS e ABBOTT, 2007).

$$M^E = M - M^{ideal} \quad (1.1)$$

O coeficiente de atividade realizado é obtido a partir de modelos termodinâmicos baseados na energia livre de Gibbs em excesso, lembrando que o coeficiente de atividade pode

ser calculado a partir da aplicação do conceito de propriedade parcial molar, sendo esta propriedade a energia de Gibbs em excesso, sendo assim descrito pela Equação (1.2).

$$\ln(\gamma_i) = \left(\frac{\partial \left(\frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \quad (1.2)$$

Soluções eletrolíticas têm a presença de íons livre na solução, derivados de eletrólitos como ácidos, bases e sais inorgânicos. Consequentemente, a presença dos íons altera o sistema e, assim, o comportamento fica completamente diferente das soluções não eletrolíticas.

Uma característica de eletrólitos consiste na capacidade de conduzir corrente elétrica em diferentes graus, variando de acordo com o grau de dissociação ou ionização. Em soluções eletrolíticas, para uma mesma concentração de solução, a propriedade osmótica apresenta valor intensificado ao se comparar com sistemas de solução não-eletrolítica (WRIGHT, 2007). Então, há um indicativo de uma dissociação dessas espécies químicas.

Desta maneira, os modelos clássicos da termodinâmica como os modelos de Margules, Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, por exemplo, não apresentam bons resultados quando aplicados a tais sistemas eletrolíticos. Portanto, há a necessidade de incluir, nesses modelos, conceitos e/ou restrições característicos de sistemas eletrolíticos, a fim de melhor representar o sistema abordado.

O conceito da eletroneutralidade de sistemas eletrolíticos é muito importante. Assim, considerando a dissociação de um sal $M_{\nu_C} \chi_{\nu_A}$ em ν_C cátions C e ν_A ânions A com o valor absoluto da carga do cátion Z_C e o valor absoluto da carga do ânion Z_A , tem-se:



A restrição de eletroneutralidade é descrita pela Equação (1.4)

$$\nu_C(+Z_C) + \nu_A(-Z_A) = 0 \quad (1.4)$$

Segundo Wright (2007), acerca de assuntos envolvendo eletrólitos, a utilização de diversas unidades de concentração é muito comum. No entanto, a escala de molalidade facilita

cálculos e é encontrada em trabalhos envolvendo dados experimentais. Assim, a escala é a mais usual.

A molalidade do sal é definida pela Equação (1.5)

$$m_{sal} = \frac{n_{sal}}{\sum_s n_s MM_s} \quad \text{sendo } s = \text{solvente}(s) \quad (1.5)$$

De acordo com a Equação (1.5), tem-se que m_{sal} é a molalidade do sal/eletrólito, mol de sal (n_{sal}) por kg de solvente S e MM_S é a massa molar do solvente. Além disso, Robinson e Stokes (1959) apresentam equações que correlacionam o potencial químico (μ) com o coeficiente de atividade em diferentes escalas como: escala em fração molar (x), molalidade (m) e concentração molar (c).

$$\mu_i(x) = \mu_i^\circ(x) + RT \ln(x_i \gamma_i^x) \quad (1.6)$$

$$\mu_i(m) = \mu_i^\circ(m) + RT \ln(m_i \gamma_i^m) \quad (1.7)$$

$$\mu_i(c) = \mu_i^\circ(c) + RT \ln(c_i \gamma_i^c) \quad (1.8)$$

Conforme a Equação (1.6), Equação (1.7) e Equação (1.8), tem-se x como a fração molar, m como a molalidade e c como a concentração da espécie i . O termo em parêntesis corresponde ao potencial químico de referência (μ°) definido convenientemente na escala correspondente enquanto que o termo sobrescrito no coeficiente de atividade também se refere a escala utilizada. Cabe ressaltar que este termo é em função da temperatura, pressão e natureza dos solutos e solventes.

De acordo com Robinson e Stokes (1959) e Wrigth (2007), correlações de sistemas eletrolíticos são desenvolvidos a partir do equilíbrio químico. Assim, no equilíbrio químico, o potencial é dado por:

$$\mu_{M\nu_C X\nu_A} = \nu_C \mu_{M+z_C} + \nu_A \mu_{X-z_A} \quad (1.9)$$

Aplicando a Equação (1.7) na Equação (1.9), tem-se:

$$\mu_{M^{+Z_C}} = \mu_{M^{+Z_C}}^{\circ}(m) + RT \ln(m_{M^{+Z_C}} \gamma_{M^{+Z_C}}^m) \quad (1.10)$$

$$\mu_{X^{-Z_A}} = \mu_{X^{-Z_A}}^{\circ}(m) + RT \ln(m_{X^{-Z_A}} \gamma_{X^{-Z_A}}^m) \quad (1.11)$$

Como $\mu_{M^{+Z_C}X^{-Z_A}}^{\circ}(m) = \nu_C \mu_{M^{+Z_C}}^{\circ}(m) + \nu_A \mu_{X^{-Z_A}}^{\circ}(m)$, em que $\mu_{M^{+Z_C}}^{\circ}(m)$ é o potencial químico de uma solução ideal hipotética onde o cátion M^{+Z_C} tem molalidade igual a 1. Mesmo raciocínio para $\mu_{X^{-Z_A}}^{\circ}(m)$. Tem-se que:

$$\begin{aligned} \mu_{M^{+Z_C}X^{-Z_A}} &= \mu_{M^{+Z_C}X^{-Z_A}}^{\circ}(m) + \nu_C RT \ln(m_{M^{+Z_C}} \gamma_{M^{+Z_C}}^m) \\ &\quad + \nu_A RT \ln(m_{X^{-Z_A}} \gamma_{X^{-Z_A}}^m) \end{aligned} \quad (1.12)$$

$$\begin{aligned} \mu_{M^{+Z_C}X^{-Z_A}} &= \mu_{M^{+Z_C}X^{-Z_A}}^{\circ}(m) \\ &\quad + RT \ln[((m_{M^{+Z_C}})^{\nu_C} (\gamma_{M^{+Z_C}})^{\nu_C})((m_{X^{-Z_A}})^{\nu_A} (\gamma_{X^{-Z_A}})^{\nu_A})] \end{aligned} \quad (1.13)$$

$$\mu_{M^{+Z_C}X^{-Z_A}} = \mu_{M^{+Z_C}X^{-Z_A}}^{\circ}(m) + RT \ln[(m_{\pm} \gamma_{\pm}^m)] \quad (1.14)$$

Consequentemente:

$$\nu = \nu_C + \nu_A \quad (1.15)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_M^{\nu_C} \gamma_X^{\nu_A})^{\frac{1}{\nu}} = (\gamma_{CATION}^{\nu_C} \gamma_{ANION}^{\nu_A})^{\frac{1}{\nu}} \quad (1.16)$$

$$m_{\pm} = (m_M^{\nu_C} m_X^{\nu_A})^{\frac{1}{\nu}} = (m_{CATION}^{\nu_C} m_{ANION}^{\nu_A})^{\frac{1}{\nu}} \quad (1.17)$$

Além disso, Wright (2007) também apresenta diferentes convenções para o coeficiente de atividade médio molal, que utilizam a normalização do coeficiente em abordagens diferentes.

A primeira é a convenção simétrica, que é muito utilizada para sistemas não eletrolíticos. A normalização é originada pela lei de Lewis-Randall. Assim tem-se que a convenção simétrica é: quando $x_i \rightarrow 1$, então: $\gamma_i \rightarrow 1$.

Como as propriedades dos íons não podem ser medidas e não são relatadas independentemente de outros íons nas soluções, a convenção usual é a assimétrica (WRIGHT, 2007). A convenção assimétrica surge a partir da lei de Henry.

Assim, a convenção estabelece que: quando $x_S \rightarrow 1$, então $\gamma_S \rightarrow 1$, sendo S o solvente, enquanto que para i íons (soluto): quando $\sum_i x_i \rightarrow 0$, então: $\gamma_i^* \rightarrow 1$.

Portanto, a fim de obter o comportamento descrito anteriormente para o coeficiente assimétrico de atividade de solutos (γ_i^*), o coeficiente simétrico de atividade calculado da espécie é dividido pelo coeficiente de atividade da mesma espécie à condição de diluição infinita, conforme a Equação (1.18).

$$\gamma_i^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^{\infty}} \quad (1.18)$$

Conforme Kontogeorgis e Folas (2010), há outra convenção em que se considera solução ideal hipotética com molalidade unitária, utilizando o mesmo raciocínio da convenção assimétrica do coeficiente de atividade racional.

Além disso, os coeficientes de atividade podem ser convertidos nas diversas escalas apresentadas, a partir de correlações Robinson e Stokes (1959) descrevem algumas correlações.

Para um sistema de apenas um eletrólito, tem-se:

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm}^m (1 + 0,001 MM_S \nu m_{SOLUTO}) \quad (1.19)$$

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm}^c d_{SOLUÇÃO} + 0,001 c_{SOLUTO} \frac{(\nu MM_S - MM_{SOLUTO})}{d_{S_i}} \quad (1.20)$$

$$\gamma_{\pm}^m = \gamma_{\pm}^c \frac{d_{SOLUÇÃO} - 0,001 c_{SOLUTO} MM_{SOLUTO}}{d_{S'}} = \frac{c_{SOLUTO}}{m_{SOLUTO} d_{S'}} \gamma_{\pm}^c \quad (1.21)$$

A Equação (1.21) pode ser reescrita:

$$\gamma_{\pm}^c = \gamma_{\pm}^m (1 + 0,001 m_{SOLUTO} MM_{SOLUTO}) \frac{d_{S'}}{d_{SOLUÇÃO}} \quad (1.22)$$

Nas equações (1.19) a (1.22), temos que: c_{SOLUTO} = concentração molar do soluto; m_{SOLUTO} = molalidade do soluto; $d_{SOLUÇÃO}$ = densidade da solução; d_S = densidade do solvente puro; ν = número de mols de íons formados pela ionização de um mol de soluto; MM_S = massa molar do solvente; MM_{SOLUTO} = massa molar do soluto; $MM_{SOLVENTE MISTO}$ = massa molar do solvente misto; w = fração mássica; γ_{\pm}^c = coeficiente de atividade médio molar; γ_{\pm}^m = coeficiente de atividade médio molal; γ_{\pm} = coeficiente de atividade médio racional.

No caso de sistemas com mais de um eletrólito (ou outro soluto) com molalidade total constante, Robinson e Stokes (1959) indicam modificações nas correlações. Assim, tem-se:

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm}^m \left(1 + 0,001 MM_S \sum \nu m_{SOLUTO} \right) \quad (1.23)$$

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm}^c d_{SOLUÇÃO} + 0,001 \frac{(MM_S \sum \nu c_{SOLUTO} - \sum c_{SOLUTO} MM_{SOLUTO})}{d_{S'}} \quad (1.24)$$

$$\gamma_{\pm}^m = \gamma_{\pm}^c \frac{d_{SOLUÇÃO} - 0,001 \sum c_{SOLUTO} MM_{SOLUTO}}{d_{S'}} = \frac{c_{SOLUTO}}{m_{SOLUTO} d_{S'}} \gamma_{\pm}^c \quad (1.25)$$

A Equação (1.25) pode ser reescrita:

$$\gamma_{\pm}^c = \gamma_{\pm}^m (1 + 0,001 \sum m_{SOLUTO} MM_{SOLUTO}) \frac{d_{S'}}{d_{SOLUÇÃO}} \quad (1.26)$$

Segundo Robinsosn e Stokes, na situação de um sistema eletrolítico com solvente misto, o termo de massa molar do solvente (MM_S) deve ser substituído pelo termo de massa molar média do solvente ($MM_{SOLVENTE\ MISTO}$). Considerando que as frações mássicas (w_j) dos solventes j sejam conhecidas, tem-se:

$$MM_{SOLVENTE\ MISTO} = \left(\sum_j \frac{w_j}{MM_{S_j}} \right)^{-1} \quad (1.27)$$

Nas equações (1.23) a (1.27), temos que: c_{SOLUTO} = concentração molar do soluto; m_{SOLUTO} = molalidade do soluto; $d_{SOLUÇÃO}$ = densidade da solução; d_S = densidade do solvente puro; ν = número de mols de íons formados pela ionização de um mol de soluto; MM_S = massa molar do solvente; MM_{SOLUTO} = massa molar do soluto; $MM_{SOLVENTE\ MISTO}$ = massa molar do solvente misto; w = fração mássica; γ_{\pm}^c = coeficiente de atividade médio molar; γ_{\pm}^m = coeficiente de atividade médio molal; γ_{\pm} = coeficiente de atividade médio racional. Além disso, o somatório de cada equação deve ser realizado sobre todas as espécies eletrolítica presente.

1.1.1 Teoria de interações iônicas (interações de longo alcance)

Soluções eletrolíticas são não ideais, fato constatado por evidências experimentais como: constante de equilíbrio não constantes, constante de velocidade dependente da concentração, condutividade molar para eletrólitos fortes variam com a concentração, ponto de congelamento dos eletrólitos são diferentes do que seria esperado para o comportamento ideal (WRIGHT, 2007).

De acordo com Zematis *et al.* (1986), o primeiro modelo para explicar o comportamento de sistemas com eletrólitos foi proposto por Arrhenius em 1887. A teoria da dissociação eletrolítica de Arrhenius diz que ocorre dissociação parcial do soluto em espécies iônicas positivas e negativas em um solvente adequado. Além disso, estabelece o princípio da eletroneutralidade (balanço de cargas nulo).

Esta teoria estabelece a hipótese de que esses íons em solução estão em um estado de movimento caótico semelhante ao de um gás ideal e que a interação entre íons em uma solução não afeta sua distribuição e movimento, ou seja, considera-se que os íons na solução se

comportam cinética e termodinamicamente como partículas neutras e eletricamente independentes uma das outras (ZEMATIS *et al.*,1986).

A teoria é adequada a sistemas de solução de eletrólitos fracos, embora apresente inconsistências com os dados experimentais para soluções de eletrólitos fortes, em que a não-idealidade da solução eletrolítica deve ser levada em consideração. A maneira padrão de fazer isso é extrapolar os dados para força iônica zero. No entanto, também é necessário obter uma descrição teórica da não-idealidade, e deduzir expressões teóricas que descrevam soluções eletrolíticas adequadamente (WRIGHT, 2007).

Deste modo, a não idealidade é considerada uma manifestação das interações eletrostáticas que ocorrem como resultado das cargas sobre os íons de um eletrólito, e essas interações dependem da concentração da solução eletrolítica. Teoricamente, essa não idealidade é atendida por um coeficiente de atividade para cada íon do eletrólito (WRIGHT, 2007).

Além disso, a autora relata a primeira teoria molecular de soluções eletrolíticas de sucesso foi desenvolvida por Debye e Hückel em 1923, que considera a dissociação completa de eletrólitos fortes, movimentos não-aleatórios dos íons em razão das interações eletrostáticas, que impõem algum grau de ordem sobre os movimentos térmicos aleatórios, e interações eletrostáticas que seguem a lei de Coulomb. Mas também, a teoria supõe que íons como cargas pontuais e com cargas não polarizáveis.

O meio solvente é considerado sem estrutura, sendo um meio contínuo o qual permite a existência de íons e cuja única propriedade é manifestada no âmbito macroscópico com o valor da permissividade relativa (ϵ_W) ou constante dielétrica (D_W). Logo, não se consideram interações microscópicas como: interações íons-solvente e solvente-solvente.

Segundo Wright (2007), a teoria de Debye – Hückel (DH) estabelece que cada íon é levado a ter uma atmosfera iônica associada a ele. Como a solução é eletricamente neutra (eletroneutralidade), a carga no íon central é equilibrada pela carga da atmosfera iônica. Embora os íons da atmosfera iônica sejam cargas discretas, a atmosfera iônica é tratada como se fosse uma nuvem iônica cuja densidade iônica varia continuamente ao longo da solução.

Assim, a mecânica estatística aborda a discussão de probabilidades e de distribuição que são relevantes em situações como na descrita anteriormente, de atmosfera iônica. Debye e Hückel combinam a equação da eletrostática de Poisson, que trata os íons como cargas pontuais, com o fator Boltzmann da mecânica estatística, que retrata a distribuição dos íons ao redor do íon central, para derivar a equação diferencial não linear do potencial eletrostático sobre o íon central na solução (equação Poisson-Boltzmann).

A etapa determinante do modelo é a resolução da equação Poisson-Boltzmann (PB). As equações podem ser resolvidas numericamente ou linearizadas gerando uma equação diferencial parcial linear e então resolvidas. Assim, a equação é prontamente resolvida e conduz diretamente a expressões simples para as propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas (LOUHE e DONOHUE, 1997).

No entanto, em baixas concentrações de eletrólitos o modelo de PB pode ser linearizado, resultando na equação de Debye-Hückel, conhecida como lei limite fundamental de Debye-Hückel como apresentado na Equação (1.28) e Equação (1.29) (LOUHE e DONOHUE, 1997).

$$\ln \gamma_i = - \frac{1}{\nu} \sum_i \nu_i A z_i^2 \sqrt{I} \quad (1.28)$$

$$A = \sqrt{2 \pi N_A d_S} \left(\frac{e}{\sqrt{4 \pi \epsilon_0 D_S k T}} \right)^3 \quad (1.29)$$

Sabendo-se que d_S corresponde a densidade do solvente (meio), N_A é o número de Avogadro, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, k é a constante de Boltzmann, D_S é a constante dielétrica do solvente (meio), e é a carga de elétron, T é a temperatura, i corresponde ao íon presente no meio, ν_i corresponde ao coeficiente estequiométrico de cada íon i , ν é o coeficiente estequiométrico total, z_i indica a carga do íon. e I é a força iônica.

Wright (2007) descreve as deficiências do modelo, principalmente, devido a algumas considerações realizadas e também relata modificações propostas, baseadas no modelo original de Debye-Hückel como no trabalho de Guggenheim (1935).

Ao se considerar íons como cargas pontuais, também assume a relação das forças entre todas as cargas como forças de atração e de repulsão existindo uma distância mínima entre os pontos já que é impossível uma aproximação infinita. Logo, existe uma distância mais próxima que qualquer outro íon pode se aproximar do íon central sendo chamada de *distance of closest approach*.

Desta maneira, o conceito de *distance of closest approach* (a) (distância de máxima aproximação) é introduzido no modelo original e se torna conhecido como uma extensão da teoria de Debye-Hückel (XDH). As equações (1.30) e (1.31) correspondem à extensão de Debye-Hückel.

$$\ln \gamma_i = - \frac{1}{\nu} \sum_i \nu_i \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad (1.30)$$

$$B = \sqrt{\frac{2 e^2 N_A d_S}{\epsilon_0 D_S k T}} \quad (1.31)$$

Na Equação (1.30) e Equação (1.31), d_S corresponde a densidade do solvente (meio), N_A é o número de Avogadro, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, k é a constante de Boltzmann, D_S é a constante dielétrica do solvente (meio), e é a carga de elétron, T é a temperatura, i corresponde ao íon presente no meio, ν_i corresponde ao coeficiente estequiométrico de cada íon i , ν é o coeficiente estequiométrico total, z_i indica a carga do íon. e I é a força iônica. Ressaltando que constante dielétrica (D_S) também é chamada de permissividade relativa (ϵ_S). A força iônica (I), expressa a intensidade do campo elétrico devido à presença de espécies eletricamente carregadas em solução, pode ser expressa por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (1.32)$$

Na Equação (1.32), a molalidade das espécies i é representada por m_i enquanto que a carga do íon é representada por z_i .

Loeche e Donohue (1997) relatam que a extensão da teoria de Debye -Hückell é aplicada a soluções de eletrólitos mais concentradas (até 0,1 molal). Os autores fazem uma compilação das teorias recentes a respeito de sistemas de eletrólitos e revisam os avanços recentes em abordagem teórica e empírica para modelagem termodinâmica de propriedades dos sistemas contendo eletrólitos forte, para os quais há maior dificuldade de se prever o comportamento.

Dentre as teorias para eletrólitos apresentadas pelos os autores, há a teoria da equação integral que é obtida a partir da solução da equação de *Ornstein-Zernicke*. Esta equação relaciona a função de correlação direta com a função de distribuição radial do par e serve como uma equação de definição para a função de correlação direta. Ela basicamente descreve como a correlação entre duas moléculas pode ser calculada.

A equação pode ser resolvida, em alguns casos, ao passo que se estabelece uma relação adicional entre a função de distribuição radial e a função de correlação direta (relação de

fechamento). Dentre as resoluções para sistemas de eletrólitos aquosos há: *Percus-Yevick* (PY), *hypernetted chain* (HNC) e o *Mean Spherical Approximation* (MSA).

O modelo MSA, proposto por Waisman e Lebowitz (1972), utiliza o conceito de modelo primitivo restrito conhecido também como o modelo explícito de MSA (LOEHE e DONOHUE, 1997). Mas também existe a abordagem de MSA implícita, em que há a necessidade de um método iterativo para resolução. A diferença entre esses modelos explícito ou implícito envolve a consideração a respeito da teoria de solução.

Apesar de uma breve descrição de teoria e modelos de interações iônicas clássicas e modernas, alguns pesquisadores propõem modelos para eletrólitos mais complexos a partir da combinação das contribuições de longo alcance que são contribuições de interação iônica como DHX ou MSA e contribuições de curto alcance como equações de estado ou baseado na energia de Gibbs.

1.1.2 Modelo NRTL eletrólito (e-NRTL)

Inicialmente, uma breve contextualização histórica dos trabalhos a respeito do modelo e-NRTL é apresentado subsequentemente. No trabalho de Chen *et al.* (1979), os autores apresentam os trabalhos de Pitzer aplicados em sistemas de eletrólitos aquosos e o modelo modificado de Pitzer. Essa modificação do modelo de Pitzer baseia-se em definir um novo conjunto de parâmetros mais diretamente observáveis para representar certas combinações dos segundo e terceiro coeficientes viriais a fim de melhor representar sistemas de eletrólitos fortes.

O modelo proposto por Chen *et al.* (1979) é conhecido como a extensão do modelo de Pitzer, no qual as interações molécula-íon e molécula-molécula são considerados usando coeficientes do virial na equação básica de Pitzer. Os autores propõem um modelo termodinâmico unificado para representar solutos iônicos e moleculares em sistemas aquosos.

Por outro lado, Chen *et al.* (1979) explicitam que sua modificação da equação de Pitzer também pode ser aplicada a sistemas aquosos de eletrólitos mistos

Cruz e Renon (1978) desenvolveram uma função de energia de Gibbs em excesso para soluções simples de eletrólitos aquosos. A formulação consiste na associação do conceito de teoria Debye-Hückel e da teoria de composição local para não eletrólitos conhecida como *nonrandom two-liquid* (NRTL), que foi proposta por Renon e Prausnitz (1968). Os autores justificaram o uso do NRTL em razão de representar adequadamente as propriedades de

equilíbrio de sistemas não eletrolíticos mesmo com desvios da idealidade. A composição local permite a redução do número de parâmetros a serem ajustados e a generalização do modelo para sistemas multieletrólitos requer apenas adição de parâmetros binários.

Chen *et al.* (1982) e Chen e Evans (1986) propõem que a energia livre de Gibbs em excesso pode ser expressa a partir de um somatório de contribuições de interações eletrostática íon-íon de longo alcance e de interações de curto alcance entre todas as espécies verdadeiras sendo interações íon-íon, íon-molécula e molécula-molécula.

Desta maneira, a modificação realizada por Chen *et al.* (1979) na equação de Pitzer é utilizada como a contribuição de longo alcance enquanto que a de curto alcance envolve o conceito de composição local ao se utilizar o modelo NRTL. Assim, o modelo se torna conhecido como modelo termodinâmico e-NRTL.

Chen *et al.* (1982) inicialmente propõe a modelagem para sistema eletrolítico simples e completamente dissociado, em solvente puro. Posteriormente, Chen e Evans (1986) apresentam aplicação para sistema de eletrólito aquoso multicomponente.

Mock, Evans e Chen (1986) estendem o modelo e-NRTL a sistemas eletrolíticos com solvente misto e apenas consideraram as contribuições de curto alcance e adotaram um estado de referência simétrico para todas as espécies (ANDERKO, WANG e RAFAL, 2002). Essa simplificação do modelo realizado por Mock, Evans e Chen (1986) assumem que o eletrólito não é dissociado e não pode ser aplicado para estudar fenômenos como a dissociação parcial de eletrólitos fracos, o equilíbrio iônico e formação de complexos, distribuição de sal em sistemas de eletrólitos de duas fases líquidas e solubilidade de sal (LIU e WATANASIRI, 1996). Assim, Mock, Evans e Chen (1986) correlacionam o equilíbrio líquido-vapor de sistemas de eletrólitos fortes em solvente misto para uma dada temperatura e pressão.

Deste modo, em sequência da contextualização histórica, aborda-se uma discussão mais profunda do modelo e-NRTL neste trabalho. Assim, sabe-se que as propriedades termodinâmicas de uma mistura dependem das forças que existem entre as espécies da mistura. Em sistemas eletrolíticos, tanto há espécies moleculares quanto espécies iônicas, então, apresentam-se na solução 3 tipos de interações: íon-íon, molécula-molécula e a íon-molécula.

Interações íon-íon são dominadas por forças eletrostáticas, enquanto que as interações molécula-molécula podem envolver diferentes tipos de forças, como eletrostáticas entre dipolos permanentes, forças de indução entre dipolos permanentes e dipolos induzidos, ou forças de dispersão entre moléculas apolares, que são forças de curto alcance. As interações íon-molécula

também são consideradas forças de curto alcance, sendo a predominante a força eletrostática entre íons e dipolo permanente (CHEN *et al.*, 1982).

Em sistema de eletrólito diluído, as forças de longo alcance são dominantes, todavia as forças de curto alcance predominam em sistemas de alta concentração de eletrólitos.

Mesmo em sistemas eletrolíticos de dissociação parcial, em que além de espécies iônicas e moleculares (solvente) há moléculas de eletrólito não dissociado, o modelo original do e-NRTL, proposto por Chen e colaboradores (1982, 1986), considera dissociação total. Os autores relatam que, em casos de dissociação parcial, pode ocorrer associação de íons no equilíbrio químico, justificando essa consideração pela ausência de dados de constante de dissociação e de associação dos íons.

No modelo, o conceito de composição local foi utilizado para levar em conta as contribuições de curto alcance. Basicamente, o conceito estabelece que a composição do sistema na vizinhança de dada molécula não é igual à composição global do sistema, em razão das forças intermoleculares.

Chen e colaboradores (1982, 1986) propõem que a energia livre de Gibbs em excesso e o coeficiente de atividade podem ser expressos pelo somatório das contribuições de curto alcance (SR) e longo alcance (LR).

$$\frac{G^{E*}}{RT} = \frac{G^{E*, SR}}{RT} + \frac{G^{E*, LR}}{RT} \quad (1.33)$$

A contribuição de longo alcance é expressa pela extensão de Debye-Hückell, associada à equação de Pitzer (PDH), conforme proposto por Chen *et al.* (1979). A equação PDH foi adotada porque a verdadeira fração molar de todas as espécies presentes (íons e solutos moleculares) é usada como medida de composição e também porque a equação contabiliza as forças repulsivas entre íons (CHEN *et al.*, 1982).

De acordo com o trabalho de Chen *et al.* (1982), a equação é normalizada para que a fração molar de solvente seja unitária e a fração molar de eletrólito seja zero. Assim, baseia-se em uma convenção assimétrica cujo sistema de referência é a diluição infinita. Assim, a contribuição de longo alcance é expressa abaixo.

$$\frac{G^{E*, PDH}}{RT} = - \left(\sum_j x_j \right) \left(\frac{1000}{MM_S} \right)^{1/2} \left(\frac{4A_\phi I_x}{a} \right) \ln(1 + aI_x^{1/2}) \quad (1.34)$$

$$A_{\phi} = \frac{1}{3} \left(\frac{2 \pi N_A d_S}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e}{\sqrt{D_S k T}} \right)^3 = \frac{1}{3} \left(\frac{2 \pi N_A d_S}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e}{\sqrt{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_S k T}} \right)^3 \quad (1.35)$$

O termo A_{ϕ} corresponde ao parâmetro usual de Debye-Hückell para coeficiente osmótico (ϕ), MM_S corresponde a massa molar do meio solvente, d_S corresponde a densidade do solvente (meio), N_A é o número de Avogadro, ε_0 é a permissividade do vácuo, k é a constante de Boltzmann, D_S é a constante dielétrica do solvente (meio), e é a carga de elétron, T é a temperatura, j corresponde a todas as espécies presentes no meio (molecular ou iônica), x_j é a fração molar verdadeira das espécies j , I_x é a força iônica em termos de fração molar verdadeira e a corresponde ao termo chamado de distância de máxima aproximação (*distance of closest approach*). Em geral o valor do termo *distance of closest approach* (a) depende do eletrólito e da equação que representa as forças de curto alcance. Assim, a fim de representar vários sistemas, Pitzer (1980) fixa o valor a em 14,9 (CHEN *et al.*, 1982)..

Consequentemente, ao utilizar do conceito de coeficiente de atividade a partir da energia livre de Gibbs em excesso, conforme Equação (1.2), temos:

$$\ln \gamma_j^{*,PDH} = - \left(\frac{1000}{MM_S} \right)^{1/2} A_{\phi} \left\{ \left(\frac{2 Z_j^2}{a} \right) \ln(1 + a I_x^{1/2}) + \frac{(Z_j^2 I_x^{1/2} - 2 I_x^{3/2})}{(1 + a I_x^{1/2})} \right\} \quad (1.36)$$

Na Equação (1.36), o índice j se refere a todas as espécies presente no meio. Assim, quando se utiliza calculo para espécie molecular ($j = m$) o termo Z_m será zerado, enquanto que para espécies iônicas ($j = c, a$) usa-se o termo correspondente da espécie (Z_c ou Z_a).

Sistemas eletrolíticos são caracterizados por altos valores de calor de mistura. Ao se comparar o calor de mistura com a entropia não ideal de mistura, esta última é muito menor e é considerada desprezível. Assim, os autores justificam a utilização do modelo de composição local, NRTL, por ser consistente com o pressuposto básico do modelo. Além disso, o modelo resultante apresenta simplicidade algébrica e não necessita de dados específicos de volume e área, como na modelagem UNIQUAC (BOLLAS, CHEN E BARTON, 2008).

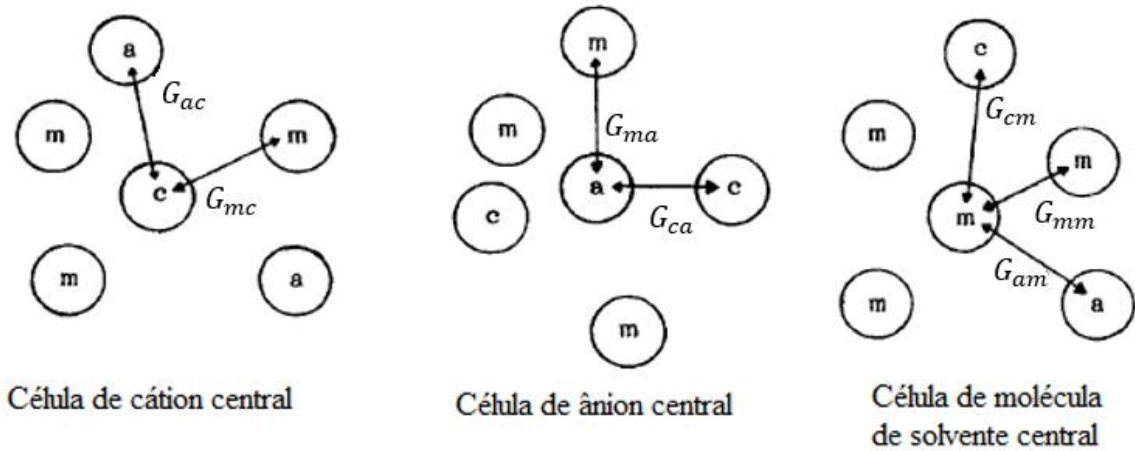
Os modelos de composição local são modelos baseados no conceito de composição local introduzido por Wilson em 1964. Assume-se que a composição a um nível molecular, ou seja, a composição do sistema nas vizinhanças de dada molécula é diferente da composição global do sistema (YANO, 2007). Dependendo dos tamanhos, formas e energias de interação,

moléculas são preferencialmente cercadas por outras moléculas que lhes dão um nível de energia mais baixo (WILSON, 1964).

Assim, os autores estabeleceram duas hipóteses para definir a composição local do modelo e-NRTL: a composição local de cátion entorno de outro cátion, por exemplo, é nula. Logo, assume-se que as forças repulsivas são altas entre íons de mesma carga, ou seja, não haverá íons semelhantes próximos um do outro. Portanto, a composição local de íons semelhantes é nula. A outra hipótese é a eletro neutralidade local, ou seja, a distribuição de cátions e ânions em torno da molécula central de solvente é tal que a carga iônica local líquida é zero.

No trabalho de Chen *et al.* (1982), a modelagem foi desenvolvida para um eletrólito completamente dissociado em um solvente, assim assume-se que há três tipos de células: célula com cátion central, célula com ânion central e célula com molécula de solvente central. Os tipos de células respeitam as hipóteses postuladas e são representados conforme a figura a seguir.

Figura 1- Representação dos tipos de célula de acordo com as hipóteses do modelo.



Fonte: CHEN *et al.*, 1982.

A fração molar local x_{ji} e x_{ii} , respectivamente, das espécies j e i , estão na vizinhança imediata da espécie central i e são relacionadas pela razão expressa na Equação (1.37). Os autores estabeleceram as correlações baseados no modelo NRTL original.

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} g_{ji} \quad (1.37)$$

$$g_{ji} = e^{-(\alpha \cdot \tau_{ji})} \quad (1.38)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(G_{ji} - G_{ii})}{RT} \quad (1.39)$$

Sendo x_{ji} e x_{ii} a fração molar local, x_j e x_i fração molar global, g_{ji} e g_{ii} parâmetros do NRTL, α parâmetro de não-aleatoriedade, τ_{ji} e τ_{ii} parâmetros de energia de interação binária, G_{ji} e G_{ii} energia de interação entre $j - i$ e $i - i$.

Adicionalmente, as equações a seguir são propostas pelos autores para representar outras frações molares locais.

$$\frac{x_{ji}}{x_{ki}} = \frac{x_j}{x_k} g_{j,i,ki} \quad (1.40)$$

$$g_{j,i,ki} = e^{-(\alpha \cdot \tau_{j,i,ki})} \quad (1.41)$$

$$\tau_{ji,ki} = \frac{(G_{ji} - G_{ki})}{RT} \quad (1.42)$$

O termo g_{ji} descreve a probabilidade de encontrar a espécie j na vizinhança imediata da espécie central i e o termo $g_{ji,ki}$ descreve a probabilidade de encontrar a espécie j próximo da espécie i comparado a probabilidade de encontrar k próximo a espécie central i . Além disso, o parâmetro do NRTL segue a distribuição de Boltzmann conforme a Equação (1.38) e Equação (1.41)

Com a hipótese de repulsão de íons semelhantes, tem-se que $x_{cc} = x_{aa} = 0$. Então, a composição local é relacionada em relação a cada espécie central:

$$x_{cm} + x_{am} + x_{mm} = 1 \quad (1.43)$$

$$x_{mc} + x_{ac} = 1 \quad (1.44)$$

$$x_{ma} + x_{ca} = 1 \quad (1.45)$$

A partir da Equação (1.37), Equação (1.40), Equação (1.43), Equação (1.44) e Equação (1.45), pode-se definir as frações molares local em termos de fração molar global.

$$x_{im} = \frac{x_i g_{im}}{\sum_i x_i g_{im}} = \frac{x_i g_{im}}{x_a g_{am} + x_c g_{cm} + x_{m'} g_{m'm}} \quad \text{sendo } i = c, a, m' \quad (1.46)$$

$$x_{ac} = \frac{x_a}{x_a g_{a'c,ac} + x_m g_{mc,ac}} = \frac{x_a}{x_a + x_m g_{mc,ac}} \quad (1.47)$$

$$x_{ca} = \frac{x_c}{x_c g_{c'a,ca} + x_m g_{ma,ca}} = \frac{x_c}{x_c + x_m g_{ma,ca}} \quad (1.48)$$

A fim de obter a energia de Gibbs molar em excesso para cada espécie, os autores definem uma energia de Gibbs residual por mol de células como a soma da energia local de interação entre os pares de espécies.

$$G^{(a)} = Z_a(x_{ma} G_{ma} + x_{ca} G_{ca}) \quad (1.49)$$

$$G^{(c)} = Z_c(x_{mc} G_{mc} + x_{ac} G_{ac}) \quad (1.50)$$

$$G^{(m)} = (x_{am} G_{am} + x_{cm} G_{cm} + x_{mm} G_{mm}) \quad (1.51)$$

O modelo de contribuição de interação de curto alcance é desenvolvido a partir de uma convenção simétrica baseada em estados de referência de solventes puros e eletrólito líquido completamente dissociado. O estado de referência do eletrólito pode ser hipotético ou sal puro fundido.

$$G^{(c)}_{REF} = Z_c G_{ac} \quad (1.52)$$

$$G^{(a)}_{REF} = Z_a G_{ca} \quad (1.53)$$

$$G^{(m)}_{REF} = G_{mm} \quad (1.54)$$

Na Equação (1.49) a Equação (1.54), o valor da carga absoluta (Z_i) é utilizado para relacionar o número de espécies encontradas em torno do íon central: número de coordenação. A razão do valor da carga é igual à razão dos números de coordenação. Além disso, o mesmo fator de não aleatoriedade é utilizado para todos os íons. No caso de íons multivalentes, a energia de Gibbs molar de referência é calculada a partir da energia de Gibbs molar de referência de íons univalentes centrais, multiplicada pelo valor da carga, assim o fator de não-aleatoriedade pode ser usado para todos os íons (CHEN *et al.*, 1982).

Assim, a energia de Gibbs molar em excesso é obtida pelo somatório das mudanças na energia molar residual de Gibbs das espécies que são transferidas do seu estado de referência para suas células na mistura.

$$G^{E,SR} = x_m(G^{(m)} - G^{(m)}_{REF}) + x_c(G^{(c)} - G^{(c)}_{REF}) + x_a(G^{(a)} - G^{(a)}_{REF}) \quad (1.55)$$

Substituindo aEquação (1.39), Equação (1.42), Equação (1.49) a Equação (1.54) na Equação (1.55), então, a equação da energia de Gibbs molar em excesso é:

$$\frac{G^{E,SR}}{RT} = x_m x_{cm} \tau_{cm} + x_m x_{am} \tau_{am} + x_c x_{mc} Z_c \tau_{mc,ac} + x_a x_{ma} Z_a \tau_{ma,ca} \quad (1.56)$$

A hipótese de eletroneutralidade aplicada a célula de soluto molecular central estabelece que:

$$x_{cm} Z_c = x_{am} Z_a \quad (1.57)$$

Substituindo a Equação (1.37) na relação, tem-se:

$$g_{cm} = g_{am} \text{ e } G_{cm} = G_{am} \quad (1.58)$$

Portanto, os autores estabelecem que para um sistema de um eletrólito em único solvente:

$$\alpha_{cm} = \alpha_{am} = \alpha_{ca,m} \quad (1.59)$$

$$\alpha_{mc,ac} = \alpha_{ma,ca} = \alpha_{m,ca} \quad (1.60)$$

$$\alpha_{ca,m} = \alpha_{m,ca} \quad (1.61)$$

$$\tau_{cm} = \tau_{am} = \tau_{ca,m} \quad (1.62)$$

$$\tau_{mc,ac} = \tau_{ma,ca} = \tau_{m,ca} \quad (1.63)$$

Os parâmetros ajustáveis neste sistema consistem em $\tau_{ca,m}$, $\alpha_{ca,m}$ e $\tau_{m,ca}$. Em seguida, o modelo é normalizado por coeficientes de atividade de diluição infinita, a fim de obter um modelo de composição local assimétrico.

$$\frac{G^{E*,SR}}{RT} = \frac{G^{E,SR}}{RT} - x_c \text{Ln } \gamma_c^\infty - x_a \text{Ln } \gamma_a^\infty \quad (1.64)$$

$$\frac{G^{E*,SR}}{RT} = x_m(x_{cm} + x_{am})\tau_{ca,m} + x_c Z_c x_{mc} \tau_{m,ca} + x_a Z_a x_{ma} \tau_{m,ca} - x_c (Z_c \tau_{m,ca} + g_{cm} \tau_{ca,m}) - x_a (Z_a \tau_{m,ca} + g_{am} \tau_{ca,m}) \quad (1.65)$$

Chen e Evans (1986) propõem o modelo e-NRTL generalizado para sistema eletrolítico multicomponente aquoso, baseado no trabalho de Chen *et al.* (1982) descrito anteriormente. Os autores adicionam uma nova formulação, ao passo que trabalham com fração molar efetiva. Assim, substituem-se as frações molares locais e globais por, respectivamente, fração molar efetiva local e global.

$$X_j = x_j C_j \text{ onde } C_j = \begin{cases} Z_j & \text{para } j = c, a \\ 1 & \text{para } j = m \end{cases} \quad (1.66)$$

Além disso, os autores estabelecem que o conceito de composição local apenas leva em consideração interações entre dois corpos, desse modo não há necessidade de hipóteses adicionais na generalização.

Na etapa onde se estabelece os estados de referência para o cálculo da energia molar de Gibbs de referência, o estado de referência de moléculas utiliza o estado do componente puro e a mistura de eletrólito líquido completamente dissociado, hipoteticamente, com mistura homogênea é o estado de referência utilizado para os eletrólitos. Assim, equações Equação (1.52), Equação (1.53) e Equação (1.54) são substituídas, respectivamente, pelas equações abaixo:

$$G^{(c)}_{REF} = Z_c \sum_a \frac{X_a G_{ac}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (1.67)$$

$$G^{(a)}_{REF} = Z_a \sum_c \frac{X_c G_{ca}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (1.68)$$

$$G^{(m)}_{REF} = G_{mm} \quad (1.69)$$

Em seguida, Chen e Evans (1986) mantêm o raciocínio similar ao apresentado em seu trabalho anterior. Desta maneira, a expressão da energia molar de Gibbs para a contribuição de curto alcance é obtida pela Equação (1.70).

$$\begin{aligned} \frac{G^{E, SR}}{RT} = & \sum_m X_m \left(\frac{\sum_j X_j g_{jm} \tau_{jm}}{\sum_j X_j g_{jm}} \right) + \sum_c X_c \sum_a \left(\frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \right) \left(\frac{\sum_j X_j g_{jc,ac} \tau_{jc,ac}}{\sum_j X_j g_{jc,ac}} \right) \\ & + \sum_a X_a \sum_c \left(\frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \right) \left(\frac{\sum_j X_j g_{ja,ca} \tau_{ja,ca}}{\sum_j X_j g_{ja,ca}} \right) \end{aligned} \quad (1.70)$$

Ao utilizar o conceito de interação entre dois corpos e a hipótese de eletroneutralidade, os autores estabelecem as correlações:

$$g_{cm} = \sum_a \frac{X_a g_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad e \quad g_{am} = \sum_c \frac{X_c g_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (1.71)$$

Enquanto que a regra de mistura média molar é adotada para o fator de não-aleatoriedade.

$$\alpha_{cm} = \sum_a \frac{X_a \alpha_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad e \quad \alpha_{am} = \sum_c \frac{X_c \alpha_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (1.72)$$

A partir das correlações existentes correlacionando τ com α e g como equações Equação (1.38) e Equação (1.41), mas também os autores estabelecem correlações para os termos para $\tau_{ma,ca}$ e $\tau_{mc,ac}$.

$$\tau_{cm} = -\frac{\text{Ln } g_{cm}}{\alpha_{ca,m}} \quad e \quad \tau_{am} = -\frac{\text{Ln } g_{am}}{\alpha_{ca,m}} \quad (1.73)$$

$$\tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad (1.74)$$

$$g_{mc,ac} = e^{-(\alpha_{ca,m} \cdot \tau_{mc,ac})} \quad (1.75)$$

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad (1.76)$$

$$g_{ma,ca} = e^{-(\alpha_{ca,m} \cdot \tau_{ma,ca})} \quad (1.77)$$

$$g_{ca,m} = e^{-(\alpha_{ca,m} \cdot \tau_{ca,m})} \quad (1.78)$$

$$g_{ca,ca} = e^{-(\alpha_{ca,m} \cdot \tau_{ca,ca})} \quad (1.79)$$

$$g_{ac,ac} = e^{-(\alpha_{ca,m} \cdot \tau_{ac,ac})} \quad (1.80)$$

A correlação apresentada na Equação (1.83) pode ser descrita devido a consideração da energia de interação de espécies (G_{ij}) ser de eletrólito puro. Assim, a partir da Equação (1.39) e Equação (1.42), pode-se definir a Equação (1.81) que pode ser reescrita de maneiras alternativa sendo uma delas em função do parâmetro binário ($\tau_{c'ia,ca}$ da Equação (1.82)). Assim, a correlação da Equação (1.84) é obtido analogamente.

$$\tau_{ca,c'ia} = \frac{(G_{ca} - G_{c'ia})}{RT} = -\frac{(G_{c'ia} - G_{ca})}{RT} \quad (1.81)$$

$$\tau_{c'ia,ca} = \frac{(G_{c'ia} - G_{ca})}{RT} \quad (1.82)$$

$$\tau_{ca,c'ia} = -\tau_{c'ia,ca} \quad (1.83)$$

$$\tau_{ca,ca'} = -\tau_{ca',ca} \quad (1.84)$$

A Equação (1.70) pode ser reescrita, conforme a Equação (1.86), a fim de facilitar os cálculos para a derivação da energia molar de Gibbs em excesso ao estabelecer a razão entre fração molar efetiva de íons chamada de fração iônica (Y_a e Y_c).

$$Y_a = \left(\frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \right) \quad e \quad Y_c = \frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (1.85)$$

$$\begin{aligned} \frac{G^{E, SR}}{RT} = & \sum_m X_m \left(\frac{\sum_j X_j g_{jm} \tau_{jm}}{\sum_j X_j g_{jm}} \right) + \sum_c X_c \sum_a Y_a \left(\frac{\sum_j X_j g_{jc,ac} \tau_{jc,ac}}{\sum_j X_j g_{jc,ac}} \right) \\ & + \sum_a X_a \sum_c Y_c \left(\frac{\sum_j X_j g_{ja,ca} \tau_{ja,ca}}{\sum_j X_j g_{ja,ca}} \right) \end{aligned} \quad (1.86)$$

Os coeficientes de atividades são obtidos a partir da equação de energia molar de Gibbs, Equação (1.86), desde que a derivação seja feita em relação a espécies do sistema. Na derivação, algumas simplificações foram realizadas, tais como manter a fração aniônica (Y_a) e a fração catiônica (Y_c) constantes.

Além disso, a mesma suposição simplificadora foi feita para a dependência entre os parâmetros de interação (τ_{ij}) e as energias de interação (G_{ij}) nos termos onde há frações iônicas como indicado na Equação (1.71), Equação (1.72), Equação (1.73), Equação (1.74), Equação (1.76) e Equação (1.77). As derivadas dos termos g_{cm} , g_{am} , τ_{cm} , τ_{am} , $g_{ma,ca}$, $g_{mc,ac}$, $\tau_{ma,ca}$ e $\tau_{mc,ac}$ em relação a cátions ou a ânions foram considerados nulos, ou seja, são termos constantes. A derivação resulta em expressões facilmente utilizáveis com um número mínimo de parâmetros.

Consequentemente os parâmetros $\tau_{ca,m}$, $\tau_{m,ca}$, $\tau_{ca,ca'}$ (ou $\tau_{ca',ca}$), $\tau_{ca,c'a}$ (ou $\tau_{c'a,ca}$), $\tau_{m,m'}$ e $\tau_{m',m}$, $\alpha_{ca,m}$, $\alpha_{ca,ca'}$, $\alpha_{ca,c'a}$ são os parâmetros ajustáveis do modelo, enquanto que g_{cm} , g_{am} , τ_{cm} , τ_{am} , α_{cm} , α_{am} , $g_{ma,ca}$, $g_{mc,ac}$, $\tau_{ma,ca}$, $\tau_{mc,ac}$, $\alpha_{ma,ca}$ e $\alpha_{mc,ac}$ são obtidos pelas correlações do modelo.

$$\begin{aligned} \frac{\ln \gamma_a^{SR}}{Z_a} = & \sum_c Y_c \frac{\sum_{j=m,c} X_j g_{ja,ca} \tau_{ja,ca}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} g_{j',a,ca}} \\ & + \frac{\sum_m X_m g_{am}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} g_{j',m}} \left[\tau_{am} - \frac{\sum_{j=m,c,a} X_j g_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} g_{j',m}} \right] \\ & + \sum_{a'} Y_{a'} \frac{\sum_c X_c g_{ac,a'c}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} g_{j',a'c}} \left[\tau_{ac,a'c} - \frac{\sum_{j=m,a} X_j g_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} g_{j',a'c}} \right] \end{aligned} \quad (1.87)$$

$$\frac{\text{Ln } \gamma_c^{SR}}{Z_c} = \sum_a Y_a \frac{\sum_{j=m,a} X_j \mathfrak{g}_{jc,ac} \tau_{jc,ac}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'c,ac}} \quad (1.88)$$

$$+ \frac{\sum_m X_m \mathfrak{g}_{cm}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm}} \left[\tau_{cm} - \frac{\sum_{j=m,c,a} X_j \mathfrak{g}_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm}} \right]$$

$$+ \sum_{c'} Y_{c'} \frac{\sum_a X_a \mathfrak{g}_{ca,c'a}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'a,c'a}} \left[\tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_{j=m,c} X_j \mathfrak{g}_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'a,c'a}} \right]$$

$$\text{Ln } \gamma_m^{SR} = \frac{\sum_{j=m,c,a} X_j \mathfrak{g}_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm}} \quad (1.89)$$

$$+ \frac{\sum_{m'} X_{m'} \mathfrak{g}_{m'm'}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm'}} \left[\tau_{m'm'} - \frac{\sum_{j=m,c,a} X_j \mathfrak{g}_{jm'} \tau_{jm'}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm'}} \right]$$

$$+ \sum_{a'} Y_{a'} \frac{\sum_c X_c \mathfrak{g}_{mc,a'c}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'c,a'c}} \left[\tau_{mc,a'c} - \frac{\sum_{j=m,a} X_j \mathfrak{g}_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'c,a'c}} \right]$$

$$+ \sum_{c'} Y_{c'} \frac{\sum_a X_a \mathfrak{g}_{ma,c'a}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'a,c'a}} \left[\tau_{ma,c'a} - \frac{\sum_{j=m,c} X_j \mathfrak{g}_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'a,c'a}} \right]$$

$$\frac{\text{Ln } \gamma_a^{SR, \infty}}{Z_a} = \sum_c Y_c \tau_{wa,ca} + \mathfrak{g}_{aw} \tau_{aw} \quad \text{onde } w = \text{água} \quad (1.90)$$

$$\frac{\text{Ln } \gamma_c^{SR, \infty}}{Z_c} = \sum_a Y_a \tau_{wc,ac} + \mathfrak{g}_{cw} \tau_{cw} \quad \text{onde } w = \text{água} \quad (1.91)$$

$$\text{Ln } \gamma_m^{SR, \infty} = \tau_{wm} + \mathfrak{g}_{mw} \tau_{mw} \quad \text{onde } w = \text{água} \quad (1.92)$$

O modelo e-NRTL proposto por Chen e Evans (1986) foi modificado para soluções eletrolíticas em solvente misto por Scaflaire, Richards e Chen (1989) (AUSTGEN et al., 1989).

A modificação consiste na adição de mais um termo na contribuição de longo alcance: o termo de Born. Esse termo é uma modificação da expressão de Born de Robinson e Stokes (1959).

No caso dos sistemas de solventes mistos, o estado de referência para o termo de interações de curto alcance na função de energia livre de Gibbs é a solução aquosa infinitamente diluída, enquanto que o estado de referência para o termo de interações de longo alcance é a diluição infinita no solvente misto médio. Assim, o termo de Born corrige essa inconsistência. Deste modo, o termo de Born considera a mudança da energia de Gibbs associada ao deslocamento das espécies iônicas do estado de referência de solvente misto para o estado de referência aquoso.

$$\frac{G^{E*, BORN(LR)}}{RT} = \left(\frac{e^2}{2kT} \right) \left(\frac{1}{D_S} - \frac{1}{D_W} \right) \left(\sum_j \frac{x_j z_j^2}{r_j} \right) 10^{-2} \quad (1.93)$$

Na Equação (1.93), r_j corresponde raio iônico de Born da espécie j , k é a constante de Boltzmann, D_S é a constante dielétrica do solvente (meio), D_W é a constante dielétrica da água, e é a carga de elétron e T é a temperatura e j corresponde as espécies presentes no meio. A Equação (1.93) pode ser reescrita conforme encontrado em muitos trabalhos como o de Hessen, Haug-Warberg e Svendsen (2009) e expresso na Equação (1.94).

$$\frac{G^{E*, BORN(LR)}}{RT} = \left(\frac{e^2}{8\pi kT \epsilon_0} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_S} - \frac{1}{\epsilon_W} \right) \left(\sum_j \frac{x_j z_j^2}{r_j} \right) 10^{-2} \quad (1.94)$$

Além disso, na diferenciação da energia de Gibbs do termo de Born e de PDH, há a suposição de que a dependência da densidade e da constante dielétrica com a composição é desprezível, sem alterar a consistência da modelagem.

$$\ln \gamma_j^{E*, BORN(LR)} = \left(\frac{e^2}{8\pi kT \epsilon_0} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_S} - \frac{1}{\epsilon_W} \right) \left(\frac{z_j^2}{r_j} \right) 10^{-2} \quad (1.95)$$

$$\text{onde: } \begin{cases} j = c, a \\ \text{quando } j = m, \end{cases} \quad z_m = 0$$

Sabendo-se que ε_0 é a permissividade do vácuo, ε_S é a permissividade relativa do solvente (meio), ε_W é a permissividade relativa da água, e é a carga de elétron, T é a temperatura, R é a constante universal dos gases e j corresponde as espécies presente no meio (moleculares e iônicas). Ressaltando que a permissividade relativa também é chamada de constante dielétrica e que na Equação (1.95), quando a espécie é molecular ($j = m$), utiliza-se $z_m = 0$.

Scaufaire, Richards e Chen (1989) propuseram a regra de mistura média de fração mássica simples para calcular as constantes dielétricas do solvente misto. No entanto, no trabalho de Bolla, Chen e Barton (2008), relatam-se resultados satisfatórios no cálculo da constante dielétrica e propriedades do solvente misto (meio) com a regra da mistura média de composição.

$$\varepsilon_S = \sum_m w'_m \varepsilon_m = \sum_m \frac{x_m M M_m}{\sum_{m'} x_{m'} M M_{m'}} \varepsilon_m \quad (1.96)$$

$$\frac{1}{d_S} = \sum_m \frac{x'_m}{d_m} = \sum_m \frac{x_m}{\sum_{m'} x_{m'} d_m} \quad (1.97)$$

A abordagem dos autores utiliza medidas de composição isenta de íons (x'_m e w'_m), a fim de reduzir o erro do modelo em razão da inconsistência de abordagem McMillan-Mayer (M-M) e Lewis-Randal (L-R).

No desenvolvimento de modelos eletrolíticos com solvente misto, surge um importante problema de inconsistência termodinâmica em razão da abordagem utilizada nos modelos para expressar cada contribuição de curto e longo alcance da energia livre de Gibbs em excesso, conforme descrito a seguir.

A abordagem de Lewis-Randal (L-R) corresponde à descrição clássica de misturas, em que temperatura, pressão e composição de todas as espécies são variáveis independentes que definem o estado termodinâmico e o potencial químico de cada espécie. Em princípio, a abordagem não apresenta distinção entre soluto ou solvente, porém é introduzida a distinção quando se usa expressão assimétrica para a energia de Gibbs em excesso (YANO, 2007).

Por outro lado, a abordagem de McMillan-Mayer (M-M) descreve a solução como um agrupamento de moléculas de soluto distribuído em um meio contínuo. O solvente, puro ou misto, é considerado como um meio contínuo, onde ocorrem as interações entre as moléculas de soluto. Essa abordagem tem como variáveis independentes a temperatura, volume, composição de soluto e potencial químico do solvente (YANO, 2007).

A equação de Debye-Huckel é derivada dentro da estrutura de McMillan-Mayer correspondendo à contribuição de longo alcance, no entanto a prática mais comum no cálculo de equilíbrio de fases para sistemas de eletrólitos aplica a abordagem de energia de Gibbs em excesso que se baseia na estrutura de Lewis-Randall (LIU e WATANASIRI, 1996).

Ao passo que uma modelagem termodinâmica combina os termos de contribuição baseado em diferentes abordagens, há a necessidade de uma correção na escala para manter a consistência termodinâmica. Anderko, Wang e Rafal (2002) relatam que a diferença entre os coeficientes de atividade, quando recalculados de uma escala (M-M) para outra (L-R), pode ser tão grande quanto 20% ou mais para alguns sais comuns.

Além disso, os autores compilam trabalhos na literatura em que foram desenvolvidas transformações matemáticas para a conversão de escalas termodinâmicas, M-M e L-R, para solução eletrolítica de um ou vários solventes, como o trabalho de Friedman (1972), De Cardoso e O'Connell (1987) e Lee (2000).

Macedo, Skovborg e Rasmussen, (1990) e Li, Polka e Gmebling (1994) desenvolveram um formalismo de Debye-Hückel que é adequado para uso na estrutura de Lewis-Randall da contribuição de curto alcance.

Lee (2000) propõe uma fórmula para sistemas simples de eletrólitos e sistemas multieletrólito com solvente misto, ressaltando que o estado de referência do coeficiente de atividade do soluto seja a diluição infinita de todas as espécies iônicas. No caso de um solvente, o estado diluído infinito é bem definido, porém para sistemas de solvente misto, um meio solvente particular deve ser fixado.

Conforme o trabalho de De Cardoso e O'Connell (1987), faz-se necessário o uso de volume parcial molar dos solventes na conversão da equação de DH de abordagem M-M para a abordagem L-R em sistema eletrolítico de solvente misto. No entanto, o volume parcial de solventes pode ser aproximado para o volume molar de solvente puro.

O efeito da conversão entre as abordagens para cálculo do equilíbrio de fases de sistemas eletrolítico de um solvente geralmente é desprezível. No sistema eletrólito com solvente misto,

o efeito da conversão para cálculo do ELV é pequeno, entretanto não pode ser desprezado em cálculos de equilíbrio líquido-líquido (LIU e WATANASIRI, 1996).

Por outro lado, muitos autores não aplicam a conversão das abordagens e assumem que a inconsistência será amenizada pelo ajuste de parâmetros dos modelos termodinâmicos. Tal consideração é mencionada por Bollas, Chen e Barton, 2008.

A modelagem do e-NRTL é baseada em fração molar e, conseqüentemente, coeficiente de atividade racional, no entanto muitos dados da literatura são baseados em molalidade e coeficiente de atividade molal. Assim, conversões são necessárias conforme Equação (1.19), Equação (1.23) e a conversão de fração molar para molalidade.

No trabalho de Chen e Song (2004), a abordagem de coeficientes de atividade à diluição infinita como estados de referência para a conversão assimétrica foi aplicada. Assim afirmam que o estado de referência à diluição infinita depende da quantidade de soluto iônico ($x_a = x_c = 0$) e da mistura do solvente isenta de íons.

Portanto, há duas opções para solventes nas soluções de diluição infinita: soluções aquosas de diluição infinita ($x_w = 1$) ou soluções de solventes mistos de diluição infinita ($\sum_{s'} \frac{x_{s'}}{\sum_s x_s} = 1$). Austgen *et al.* (1989) optou por utilizar o estado de diluição infinita para solução aquosa, enquanto que Akerlof (1930) utilizou-se diluição infinita para solvente misto.

Os resultados de coeficiente de atividade assimétrico podem ser convertidos de um estado de referência para outro com ajuste baseado na Equação (1.18).

$$\ln \gamma_{(ref. 1)}^* = \ln \gamma_{(ref. 2)}^* + \ln \left(\frac{\gamma_{(ref. 2)}^\infty}{\gamma_{(ref. 1)}^\infty} \right) \quad (1.98)$$

Desta forma, Chen e Song (2004) apresentam as equações do coeficiente de diluição infinita em solvente misto, Equação (1.99) a Equação (1.101) sendo os índices: s e k correspondentes a solventes e o índice m correspondente às espécies moleculares (soluto molecular e solvente).

$$\frac{\ln \gamma_a^{\infty, SR}}{Z_a} = \sum_c Y_c \frac{\sum_s X'_s g_{sa,ca} \tau_{sa,ca}}{\sum_s X'_s g_{sa,ca}} + \frac{\sum_s X'_s g_{as}}{\sum_k X'_k g_{ks}} \left[\tau_{as} - \frac{\sum_k X'_k g_{ks} \tau_{ks}}{\sum_k X'_k g_{ks}} \right] \quad (1.99)$$

$$\frac{\ln \gamma_c^{\infty, SR}}{Z_c} = \sum_a Y_a \frac{\sum_s X'_s g_{sc,ac} \tau_{sc,ac}}{\sum_s X'_s g_{sc,ac}} + \frac{\sum_s X'_s g_{cs}}{\sum_k X'_k g_k} \left[\tau_{cs} - \frac{\sum_k X'_k g_{ks} \tau_{ks}}{\sum_k X'_k g_{ks}} \right] \quad (1.100)$$

$$\ln \gamma_m^{\infty, SR} = \frac{\sum_s X'_s g_{sm} \tau_{sm}}{\sum_s X'_s g_{sm}} + \frac{\sum_s X'_s g_{ms}}{\sum_k X'_k g_{ks}} \left[\tau_{ms} - \frac{\sum_k X'_k g_{ks} \tau_{js}}{\sum_k X'_k g_{ks}} \right] \quad (1.101)$$

1.1.3 Modelo NRTL para eletrólitos refinado (Refined e-NRTL)

Bollas, Chen e Barton (2008) propõem uma modelagem termodinâmica mais rigorosa e consistente. Os autores questionam a simplificação na modelagem e-NRTL que mantém as frações iônicas (Y_a e Y_c) constantes durante a derivação da energia livre de Gibbs em excesso em relação às espécies no sistema. Essa consideração introduz uma inconsistência entre a energia de Gibbs em excesso da contribuição de curto alcance e seu coeficiente de atividade correspondente.

A inconsistência é evidenciada em sistemas multieletrólitos e é comprovada quando se comparam os valores da energia livre de Gibbs em excesso total sendo obtido pelo somatório das energias das contribuições de longo e curto alcance e o outro valor obtido através da Equação (1.102), que usa o coeficiente de atividade das espécies, proveniente do modelo com a consideração. A comparação indica valores diferentes da energia livre de Gibbs em excesso total o que atesta a incoerência.

$$G^E = RT \sum_j n_j \ln \gamma_j \quad (1.102)$$

Conseqüentemente, os autores propõem considerar a dependência das frações iônicas com a composição durante a diferenciação do termo de energia livre de Gibbs de curto alcance (NRTL). Desta maneira, a expressão para o coeficiente de atividade de espécie molecular permanece a mesma do modelo e-NRTL: (Equação (1.89)), porém as equações para coeficiente de atividade das espécies são:

$$\begin{aligned}
\frac{\ln \gamma_a^{SR}}{Z_a} &= \sum_c Y_c \frac{\sum_{j=m,c} X_j \mathfrak{g}_{ja,ca} \tau_{ja,ca}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} \mathfrak{g}_{ja,ca}} \\
&+ \sum_m \frac{X_m}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm}} \left[\mathfrak{g}_{am} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_{j=m,c,a} X_j \mathfrak{g}_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm}} \right) \right. \\
&+ \sum_c \frac{X_c}{\sum_{a''} X_{a''}} (\mathfrak{g}_{ca,m} - \mathfrak{g}_{cm}) \left(\frac{\alpha_{ca,m} \tau_{cm} - 1}{\alpha_{ca,m}} \right. \\
&\left. \left. - \frac{\sum_{j=m,c,a} X_j \mathfrak{g}_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm}} \right) \right] \\
&+ \sum_c X_c \left\{ \sum_{a'} Y_{a'} \frac{1}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'c,a'c}} \left[\mathfrak{g}_{ac,a'c} \left(\tau_{ac,a'c} \right. \right. \right. \\
&\left. \left. - \frac{\sum_{j=m,a} X_j \mathfrak{g}_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'c,a'c}} \right) \right. \\
&+ \sum_m \frac{X_m}{\sum_{a''} X_{a''}} \mathfrak{g}_{mc,a'c} \left(\frac{\mathfrak{g}_{ca,m} - \mathfrak{g}_{cm}}{\mathfrak{g}_{cm}} \right) \left(\frac{\alpha_{ca,m} \tau_{ma,a'c} - 1}{\alpha_{ca,m}} \right. \\
&\left. \left. - \frac{\sum_{j=m,a} X_j \mathfrak{g}_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'c,a'c}} \right) \right] \\
&+ \frac{1}{\sum_{a''} X_{a''}} \left(\frac{\sum_{j=m,a} X_j \mathfrak{g}_{jc,ac} \tau_{jc,ac}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'c,ac}} \right. \\
&\left. \left. - \sum_{a'} Y_{a'} \frac{\sum_{j=m,a} X_j \mathfrak{g}_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'c,a'c}} \right) \right\}
\end{aligned} \tag{1.103}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\text{Ln } \gamma_c^{SR}}{Z_c} &= \sum_a Y_a \frac{\sum_{j=m,a} X_j \mathfrak{g}_{jc,ac} \tau_{jc,ac}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'c,ac}} \\
&+ \sum_m \frac{X_m}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm}} \left[\mathfrak{g}_{cm} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_{j=m,c,a} X_j \mathfrak{g}_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm}} \right) \right. \\
&+ \sum_a \frac{X_a}{\sum_{c''} X_{c''}} (\mathfrak{g}_{ca,m} - \mathfrak{g}_{cm}) \left(\frac{\alpha_{ca,m} \tau_{cm} - 1}{\alpha_{ca,m}} \right. \\
&\left. \left. - \frac{\sum_{j=m,c,a} X_j \mathfrak{g}_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm}} \right) \right] \\
&+ \sum_a X_a \left\{ \sum_{c'} Y_{c'} \frac{1}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'a,c'a}} \left[\mathfrak{g}_{ca,c'a} \left(\tau_{ca,c'a} \right. \right. \right. \\
&\left. \left. - \frac{\sum_{j=m,c} X_j \mathfrak{g}_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'a,c'a}} \right) \right. \\
&+ \sum_m \frac{X_m}{\sum_{c''} X_{c''}} \mathfrak{g}_{ma,c'a} \left(\frac{\mathfrak{g}_{ca,m} - \mathfrak{g}_{am}}{\mathfrak{g}_{am}} \right) \left(\frac{\alpha_{ca,m} \tau_{ma,c'a} - 1}{\alpha_{ca,m}} \right. \\
&\left. \left. - \frac{\sum_{j=m,c} X_j \mathfrak{g}_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'a,c'a}} \right) \right] \\
&+ \frac{1}{\sum_{c''} X_{c''}} \left(\frac{\sum_{j=m,c} X_j \mathfrak{g}_{ja,ca} \tau_{ja,ca}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'a,ca}} \right. \\
&\left. \left. - \sum_{c'} Y_{c'} \frac{\sum_{j=m,c} X_j \mathfrak{g}_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'a,c'a}} \right) \right\}
\end{aligned} \tag{1.104}$$

O estado de referência escolhido pelos autores foi o de diluição infinita de solução aquosa, assim, as expressões do coeficiente de atividade de diluição infinita do modelo e-NRTL refinado estão indicadas a seguir. A expressão para espécies moleculares permanece equivalente ao modelo e-NRTL.

$$\begin{aligned} \frac{\ln \gamma_a^{SR, \infty}}{Z_a} = & \sum_c Y_c \tau_{wa,ca} + g_{aw} \tau_{aw} \\ & + \sum_c \frac{X_c}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{(g_{ca,w} - g_{cw})(\alpha_{ca,w} \tau_{cw} - 1)}{\alpha_{ca,w}} \\ & - \sum_c X_c \left[\sum_{a'} Y_{a'} \frac{1}{\sum_{a''} X_{a''}} \left(\frac{g_{ca,w} - g_{cw}}{\alpha_{ca,w} g_{cw}} \right) \right. \\ & \left. - \frac{1}{\sum_{a''} X_{a''}} \left(\tau_{wc,ac} - \sum_{a'} Y_{a'} \tau_{wc,a'c} \right) \right] \quad \text{onde } w = \text{água} \end{aligned} \quad (1.105)$$

$$\begin{aligned} \frac{\ln \gamma_c^{SR, \infty}}{Z_c} = & \sum_a Y_a \tau_{wc,ac} + g_{cw} \tau_{cw} \\ & + \sum_a \frac{X_a}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{(g_{ca,w} - g_{aw})(\alpha_{ca,w} \tau_{aw} - 1)}{\alpha_{ca,w}} \\ & - \sum_a X_a \left[\sum_{c'} Y_{c'} \frac{1}{\sum_{c''} X_{c''}} \left(\frac{g_{ca,w} - g_{aw}}{\alpha_{ca,w} g_{aw}} \right) \right. \\ & \left. - \frac{1}{\sum_{c''} X_{c''}} \left(\tau_{wa,ca} - \sum_{c'} Y_{c'} \tau_{wa,c'a} \right) \right] \quad \text{onde } w = \text{água} \end{aligned} \quad (1.106)$$

No modelo e-NRTL refinado, as equações (1.103) a (1.106), utilizam o fator de não aleatoriedade de eletrólitos em solução de mesmo valor. O fator de não aleatoriedade tem valores típicos para a interação par iônico-solvente ($\alpha_{ca,m}, \alpha_{m,ca}$) e o par iônico-par iônico ($\alpha_{ca,ca'}$), sendo igual a 0,2; e o de solvente-solvente ($\alpha_{m,m'}$) igual a 0,3.

No entanto, Chen e Song (2004) propuseram uma forma mais genérica de cálculo de determinados parâmetros, baseada na regra de mistura. A generalização se deve pelo fato do fator de não aleatoriedade de interação de eletrólitos com solvente ($\alpha_{ca,m}, \alpha_{m,ca}$) ter diferentes valores (BOLLAS, CHEN E BARTON, 2008). Assim, na forma genérica a Equação (1.107) a

Equação (1.113) são utilizadas, enquanto que a Equação (1.103) e Equação (1.104) são substituídas pela Equação (1.114) e Equação (1.115).

$$\tau_{cm} = -\frac{\text{Ln } g_{cm}}{\alpha_{cm}} \quad e \quad \tau_{am} = -\frac{\text{Ln } g_{am}}{\alpha_{am}} \quad (1.107)$$

$$\tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \frac{\alpha_{ca,m}}{\alpha_{mc,ac}} (\tau_{ca,m} - \tau_{m,ca}) \quad (1.108)$$

$$g_{mc,ac} = e^{-(\alpha_{mc,ac} \cdot \tau_{mc,ac})} \quad (1.109)$$

$$\alpha_{mc,ac} = \alpha_{cm} \quad (1.110)$$

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \frac{\alpha_{ca,m}}{\alpha_{ma,ca}} (\tau_{ca,m} - \tau_{m,ca}) \quad (1.111)$$

$$g_{ma,ca} = e^{-(\alpha_{ma,ca} \cdot \tau_{ma,ca})} \quad (1.112)$$

$$\alpha_{ma,ca} = \alpha_{am} \quad (1.113)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\text{Ln } \gamma_a^{SR}}{Z_a} \tag{1.114} \\
&= \sum_c Y_c \frac{\sum_{j=m,c} X_j \mathfrak{g}_{ja,ca} \tau_{ja,ca}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} \mathfrak{g}_{ja,ca}} \\
&+ \sum_m \frac{X_m}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm}} \left[\mathfrak{g}_{am} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_{j=m,c,a} X_j \mathfrak{g}_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm}} \right) \right. \\
&+ \sum_c \frac{X_c}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{(\alpha_{cm} \mathfrak{g}_{ca,m} - \alpha_{ca,m} \mathfrak{g}_{cm}) \tau_{cm} - (\mathfrak{g}_{ca,m} - \mathfrak{g}_{cm})}{\alpha_{cm}} \\
&- \left. \frac{\sum_{j=m,c,a} X_j \mathfrak{g}_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j'm}} \sum_c \frac{X_c}{\sum_{a''} X_{a''}} (\mathfrak{g}_{ca,m} - \mathfrak{g}_{cm}) \right] \\
&+ \sum_c X_c \left\{ \sum_{a'} Y_{a'} \frac{1}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j',a'c}} \left[\mathfrak{g}_{ac,a'c} \left(\tau_{ac,a'c} \right. \right. \right. \\
&- \left. \left. \frac{\sum_{j=m,a} X_j \mathfrak{g}_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j',a'c}} \right) \right. \\
&+ \left. \sum_m \frac{X_m}{\sum_{a''} X_{a''}} \mathfrak{g}_{mc,a'c} \frac{(\alpha_{cm} \mathfrak{g}_{ca,m} - \alpha_{ca,m} \mathfrak{g}_{cm}) \tau_{mc,a'c} - (\mathfrak{g}_{ca,m} - \mathfrak{g}_{cm})}{\alpha_{cm} \mathfrak{g}_{cm}} \right. \\
&- \left. \left. \frac{\sum_{j=m,a} X_j \mathfrak{g}_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j',a'c}} \sum_m \frac{X_m}{\sum_{a''} X_{a''}} \mathfrak{g}_{mc,a'c} \frac{(\mathfrak{g}_{ca,m} - \mathfrak{g}_{cm})}{\mathfrak{g}_{cm}} \right] \right\} \\
&+ \frac{1}{\sum_{a''} X_{a''}} \left(\frac{\sum_{j=m,a} X_j \mathfrak{g}_{jc,ac} \tau_{jc,ac}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j',ac}} - \sum_{a'} Y_{a'} \frac{\sum_{j=m,a} X_j \mathfrak{g}_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} \mathfrak{g}_{j',a'c}} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\ln \gamma_c^{SR}}{Z_c} & (1.115) \\
& = \sum_a Y_a \frac{\sum_{j=m,a} X_j g_{jc,ac} \tau_{jc,ac}}{\sum_{j'=m,a} X_{j'} g_{j'c,ac}} \\
& + \sum_m \frac{X_m}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} g_{j'm}} \left[g_{cm} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_{j=m,c,a} X_j g_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} g_{j'm}} \right) \right. \\
& + \sum_a \frac{X_a}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{(\alpha_{am} g_{ca,m} - \alpha_{ca,m} g_{am}) \tau_{am} - (g_{ca,m} - g_{am})}{\alpha_{am}} \\
& \left. - \frac{\sum_{j=m,c,a} X_j g_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{j'=m,c,a} X_{j'} g_{j'm}} \frac{X_a}{\sum_{c''} X_{c''}} (g_{ca,m} - g_{am}) \right] \\
& + \sum_a X_a \left\{ \sum_{c'} Y_{c'} \frac{1}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} g_{j'a,c'a}} \left[g_{ca,c'a} \left(\tau_{ca,c'a} \right. \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{\sum_{j=m,c} X_j g_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} g_{j'a,c'a}} \right) \right. \\
& \left. + \sum_m \frac{X_m}{\sum_{c''} X_{c''}} g_{ma,c'a} \frac{(\alpha_{am} g_{ca,m} - \alpha_{ca,m} g_{am}) \tau_{ma,c'a} - (g_{ca,m} - g_{am})}{\alpha_{am} g_{am}} \right. \\
& \left. - \frac{\sum_{j=m,c} X_j g_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} g_{j'a,c'a}} \sum_m \frac{X_m}{\sum_{c''} X_{c''}} g_{ma,c'a} \frac{(g_{ca,m} - g_{am})}{g_{am}} \right] \\
& \left. + \frac{1}{\sum_{c''} X_{c''}} \left(\frac{\sum_{j=m,c} X_j g_{ja,ca} \tau_{ja,ca}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} g_{j'a,ca}} - \sum_{c'} Y_{c'} \frac{\sum_{j=m,c} X_j g_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_{j'=m,c} X_{j'} g_{j'a,c'a}} \right) \right\}
\end{aligned}$$

Na literatura, poucos trabalhos aplicam o modelo NRTL para eletrólitos refinado, principalmente por ser uma modificação relativamente recente e, conseqüentemente, há a necessidade da estimação de parâmetros. Além disso, o modelo apresenta equações mais complexas.

Portanto, este trabalho propõe o estudo dos modelos termodinâmicos e-NRTL e a extensão deste modelo, o e-NRTL refinado. Ambos modelos serão utilizados na sua forma genérica, para vários eletrólitos, onde o fator de não-aleatoriedade não é igual em todos os pares de interação.

1.2 Análises estatísticas e suas aplicações em modelos termodinâmicos

1.2.1 A região de confiança paramétrica

A região de confiança pode ser definida como o conjunto de valores de parâmetros que descrevem adequadamente o conjunto de dados experimentais, respeitadas as incertezas paramétricas (ALBERTON, 2010). Assim, uma forma de obtê-la consiste em estabelecer um “limite de corte” para a função objetivo em relação ao ponto mínimo na forma (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$F_{obj}(\underline{\theta}) - F_{obj}(\underline{\theta}^m) = \Psi \quad (1.116)$$

Sendo, $\underline{\theta}$ é o vetor de parâmetros, $\underline{\theta}^m$ é o vetor do parâmetro estimados. $F_{obj}(\underline{\theta}^m)$ a função objetivo no valor dos parâmetros estimados e Ψ o valor do limite de corte.

Admitindo distribuição normal dos dados experimentais, a função objetivo segue uma distribuição chi-quadrado (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2007), com o número de graus de liberdade igual ao número de parâmetros ($N\theta$). Assim, considerando um nível de confiança α_{IC} , é possível estabelecer o valor de Ψ a partir da distribuição chi-quadrado, assim a curva de nível que delimita a região de confiança pode ser escrita na forma:

$$F_{obj}(\underline{\theta}) - F_{obj}(\underline{\theta}^m) = \chi^2_{N\theta, \alpha_{IC}} \quad (1.117)$$

Desta forma, a região de confiança é constituída por pontos interiores em relação à curva de nível, logo a Equação (1.117) é reescrita.

$$F_{obj}(\underline{\theta}) - F_{obj}(\underline{\theta}^m) \leq \chi^2_{N\theta, \alpha_{IC}} \quad (1.118)$$

Schwaab e Pinto (2007) reportam que a regiões de confiança muito próximas das regiões de confiança estatisticamente real podem ser obtidas a partir da Equação (1.118), assim, as regiões obtidas a partir dessa equação é usualmente denominada de região de verossimilhança. Outra forma de definir a região de confiança consiste em obter sua expansão pela série de Taylor em torno do parâmetro estimado ($\underline{\theta}^m$) truncada no termo quadrático

$$F_{obj}(\underline{\theta}) = F_{obj}(\underline{\theta}^m) + (\underline{\theta} - \underline{\theta}^m)^T \underbrace{\nabla F_{obj} \underline{\theta}^m}_0 + \frac{1}{2} (\underline{\theta} - \underline{\theta}^m)^T \underline{\underline{H_{\theta^m}}} (\underline{\theta} - \underline{\theta}^m) \quad (1.119)$$

Na Equação (1.119), $\underline{\underline{H_{\theta^m}}}$ é a Hessiana da função objetivo. Como a estimação otimiza a função para o ponto mínimo, o gradiente da função objetivo é nulo ($\nabla F_{obj} \theta^m = 0$), ao zerar este termo na Equação (1.119) tem-se que::

$$F_{obj}(\underline{\theta}) - F_{obj}(\underline{\theta}^m) = \frac{1}{2} (\underline{\theta} - \underline{\theta}^m)^T \underline{\underline{H_{\theta^m}}} (\underline{\theta} - \underline{\theta}^m) \quad (1.120)$$

Considerando que os desvios entre os valores preditivo e experimental são pequenos com distribuição normal e flutuando entre zero (hipótese de modelo perfeito e de experimento bem feito), a matriz hessiana exata para modelo linear nos parâmetros pode ser escrita pela matriz de informação de Fisher ($\underline{\underline{FIM}}$) onde $\underline{\underline{B}}$ é a matriz de sensibilidade, ou seja, derivada da variável resposta em relação aos parâmetros, e V_γ é a matriz de covariância dos desvios experimentais da variável resposta (SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$\underline{\underline{H_{\theta^m}}} \approx 2\underline{\underline{FIM}} = 2 \underline{\underline{B}}^T \underline{\underline{V_\gamma^{-1}}} \underline{\underline{B}} \quad (1.121)$$

Substituindo a Equação (1.121) na Equação (1.120) e ao se observar que o lado direito da Equação (1.120) é proporcional a distribuição chi-quadrado indicado na Equação (1.118). Então, tem-se que

$$(\underline{\theta}^{exp} - \underline{\theta}^m)^T \underline{\underline{FIM}}(\underline{\theta}^{exp} - \underline{\theta}^m) \leq \chi^2_{N\theta, \alpha_{IC}} \quad (1.122)$$

A forma geométrica da região de confiança obtida pela Equação (1.122) é um elipsóide (somente se a matriz $\underline{\underline{FIM}}$ for positiva definida) o que é válido somente para condições restritas como quando os modelos são lineares ou quando os erros experimentais podem ser considerados pequenos (aproximadamente linear). No caso, dessa elipse ser inclinada, os termos fora da diagonal principal da matriz de covariância dos parâmetros (V_{θ^m}) são significativos para a representação apropriada da região de confiança, indicando a existência de correlação entre os parâmetros. Em se tratando de modelos não-lineares, a geometria da região de confiança pode variar bastante, por vezes assumindo formas bastante complexas (SCHWAAB et al., 2008).

Vale ressaltar que a matriz $\underline{\underline{FIM}}$ está correlacionada à matriz de covariâncias das incertezas paramétricas $\underline{\underline{V_{\theta^m}}}$ da seguinte forma:

$$\underline{\underline{V_{\theta^m}}} = (\underline{\underline{FIM}})^{-1} = \left(\underline{\underline{B}}^T \underline{\underline{V_{\gamma}^{-1}}} \underline{\underline{B}} \right)^{-1} \quad (1.123)$$

Na Equação (1.124), o termo $\underline{\underline{B}}$ corresponde à matriz de sensibilidade cujos elementos i,j são dados por:

$$B_{i,j} = \frac{\partial y_i}{\partial \theta_j} \quad (1.124)$$

Schwaab e Pinto (2007) reportam que devido a não-linearidade dos modelos usados principalmente em problemas de engenharia, as aproximações realizadas podem provocar regiões de confiança mal determinadas, conseqüentemente, não representam adequadamente a realidade estatística. Assim, a RC mal determinada ocorre porque a RC só é elíptica quando

os parâmetros tem distribuição normal, o que só é rigorosamente verdadeiro quando os dados experimentais seguem a distribuição normal e modelo linear.

Deste modo, a forma mais adequada de determinar a RC é através da Equação (1.118) que apesar de estar fundamentada nas mesmas hipóteses fundamentais que geraram a Equação (1.122), não restringem o formato da região.

1.2.2 Análise de sensibilidade de parâmetros

A aplicação de análise de sensibilidade propicia uma investigação da influência dos fatores (variáveis independentes e/ou parâmetros) de um modelo em relação à sua resposta (variáveis dependentes). Saltelli *et al.* (2004) define a análise de sensibilidade como um estudo de como a incerteza presente na resposta do modelo pode ser ocasionada por fontes de incerteza diferentes nos fatores. Assim, a análise de sensibilidade não só estuda a incerteza de predição, mas se ocupa de definir as causas desta incerteza (ALBERTON, 2013).

Os resultados da análise de sensibilidade têm aplicações amplas na ciência e engenharia, tais como desenvolvimento, validação e simplificação de modelos, procedimentos de otimização, estudos de estimação de parâmetros, estratégias de controle ótimo, metodologias de análise de incerteza, técnicas de planejamento experimental, dentre outros (PETZOLD *et al.*, 2005).

A análise de sensibilidade pode ser realizada a partir de diferentes níveis e procedimentos, tais como: a análise de sensibilidade por varredura (ASV), a análise de sensibilidade local (ASL) e análise de sensibilidade global (ASG). As ASL e a ASG são indicadas para análises quantitativas, enquanto que a ASV é mais adequada para análise qualitativa.

A ASV se caracteriza pela avaliação das diferentes faixas experimentais e apresenta natureza dual, podendo ser subdividida em relação aos parâmetros como: local, na qual o valor do parâmetro em análise varia enquanto mantém os demais parâmetros em seus valores fixos, e global, em que os valores de todos os parâmetros variam.

Especialmente a ASL tem demonstrado ser uma ferramenta valiosa para identificar os parâmetros mais significativos para a predição e menos correlacionados com os demais (SECCHI, ALMEIDA NETO e FINKLER, 2006). Esta análise é baseada em derivadas dos parâmetros em relação à resposta do modelo (RABITZ, 1989), em que se aplica uma perturbação em torno do valor nominal do parâmetro e avalia-se a resposta do modelo, sendo os parâmetros alterados um por vez.

Em direção oposta à ASL, na ASG o valor nominal dos parâmetros é variado em uma faixa ampla de validade avaliando-se a resposta do modelo, podendo ser os parâmetros alterados um por vez ou todos simultaneamente.

Assim, de acordo com Alberton (2013) a escolha do procedimento de análise de sensibilidade é dificultada pela variedade de métodos e sugere as recomendações propostas por Saltelli *et al.* (2004). De acordo com tais autores a ASL é abordagem mais comumente empregada, sendo de fácil implementação e podendo ser aplicada a quaisquer tipos de modelos.

1.2.3 Identificabilidade de parâmetros

Usualmente baseadas em análise de sensibilidade, a identificabilidade de parâmetros visa identificar os parâmetros mais estimáveis, com maior potencial de estimação de acordo com a estrutura do modelo e os dados experimentais disponíveis. Dessa forma, em problemas de estimação de parâmetros mal condicionado, quando não se é possível estimar todos os parâmetros do modelo simultaneamente, o objetivo do procedimento de identificabilidade é identificar e estimar os parâmetros mais significativos e menos correlacionados com demais, capazes de representar os dados experimentais disponíveis.

O conceito da grandeza estatística chamada de correlação paramétrica é de grande importância e expressa a interação entre os efeitos dos parâmetros, tornando a faixa válida para um parâmetro dependente dos valores dos demais parâmetros. Ressalta-se que apesar de quase sempre presente, a correlação paramétrica é indesejável em razão da possibilidade de provocar problemas numéricos no procedimento de estimação paramétrica (ineficiência da minimização da função objetivo e a estimativa de parâmetros com baixa significância estatística) (ALBERTON, 2013).

Schwaab (2007) atribui fatores que podem contribuir para a interação entre os parâmetros (correlação) como: experimentos mal planejados, a estrutura inadequada do modelo e a característica não linear do modelo. Os primeiros fatores podem ser evitados, em ordem, utilizando-se técnicas de planejamento de experimentos e de re-parametrização do modelo. Comum à maioria dos modelos matemáticos da engenharia química, o terceiro fator também pode ser tratado com técnicas de re-parametrização, mas não pode ser totalmente evitado (ALBERTON, 2013).

De um modo geral os procedimentos de identificabilidade apresentam duas etapas gerais: a seleção dos parâmetros, que visa a identificação dos parâmetros que podem ser estimados a partir do conjunto experimental disponível, e o ordenamento decrescente desses parâmetros de acordo com o seu potencial de estimação. Os critérios utilizados nessas etapas

variam conforme o procedimento de identificabilidade usado, mas de modo geral o potencial de estimação do parâmetro é avaliado de acordo a sua influência sobre a predição – deseja-se que seja elevada, e a correlação com os demais parâmetros do modelo – deseja que seja baixa ou nula. Dentre os procedimentos de identificabilidade, os métodos heurísticos são os mais empregados e tendem a ser mais simples que os métodos baseados em otimização (KRAVARIS, HAHN e CHU, 2012; ALBERTON *et al.*, 2013). Ambos métodos fazem uso da matriz de sensibilidade (B) que carrega informação a respeito da variação da resposta do sistema com os parâmetros e da matriz de informação de Fisher (FIM), que é o inverso da matriz de covariância paramétrica e corresponde as dimensões da região de confiança dos parâmetros.

Baseados nos valores singulares da matriz FIM , os métodos baseados em otimização usualmente apresentam grande custo devido ao problema combinatorial resultante da necessidade de se avaliar a seleção de diferentes conjuntos de parâmetros de diferentes tamanhos e seus efeitos sobre a predição do modelo. Já os métodos heurísticos são baseados diretamente no efeito que as variações dos parâmetros apresentam sobre a predição do modelo, selecionando para a estimação apenas aqueles parâmetros que apresentam efeito definido sobre a predição, o que é requerido para um bom ajuste do modelo. Assim, em cenários que a estimação simultânea de todos os parâmetros não seja viável, a estimação do subconjunto de parâmetros identificáveis pode regularizar o problema de estimação mal condicionado e simplificar o problema de otimização associado (KRAVARIS, HAHN e CHU, 2012).

O critério de seleção no método heurístico mais comum envolve o uso da ASL, devido à facilidade de obtenção da matriz de sensibilidade (B) numericamente. Consequentemente, tais procedimentos também fazem o uso da matriz FIM para avaliar o condicionamento do procedimento, sendo usual adotar como critério de parada a singular desta matriz.

1.2.4 Avaliação dos parâmetros identificados

A determinação do intervalo de confiança paramétrico é de grande importância em problemas de estimação, pois informa o grau de significância estatística dos parâmetros obtidos. Esta grandeza é uma medida da qualidade dos parâmetros estimados. Deste modo, para um intervalo que compreende valores de sinais opostos (negativo e positivo), o que indica que o parâmetro pode assumir valor igual a zero, este parâmetro é dito estatisticamente não significativo.

Alberton (2013) relata que a região de confiança é outra maneira de se avaliar o conjunto de parâmetros estimados, uma vez que o intervalo de confiança dos parâmetros não leva em conta a correlação paramétrica. A região de confiança dos parâmetros corresponde ao conjunto de valores dos parâmetros que descrevem adequadamente as observações experimentais com certa precisão estatística (ALBERTON, 2009).

A correlação paramétrica pode proporcionar grandes problemas no procedimento de estimação de parâmetros como a ineficiência da minimização da função objetivo e obtenção de valores de parâmetros com baixa significância estatística sendo, então, indesejável. Sabendo-se que a correlação paramétrica pode ocorrer em razão de experimentos mal planejados, estrutura inadequada do modelo ou/e da característica não linear do modelo nos parâmetros (SCHWAAB, 2007).

Além disso, a construção da região de confiança considera o fato de que o parâmetro é obtido a partir da estimação com dados experimentais finitos e, conseqüentemente, contém erros. Portanto, a região de confiança é obtida corresponde a região mais provável dos parâmetros.

1.2.5 Teste de Fisher (teste F)

O teste F pode ser utilizado na avaliação da qualidade do modelo já que relaciona as variâncias: o erro de predição que depende do grupo de experimentos e o erro experimental. Assim, com a razão F que segue uma distribuição de Fisher, pode-se avaliar se as variâncias são estatisticamente equivalentes, logo pode-se considerar o modelo satisfatório. Conseqüentemente, também pode-se definir o intervalo de confiança de variância aceitável e válida para o modelo.

Na literatura conforme Schwaab (2007), as comparações entre as variâncias pode ser realizado com teste de Fisher conforme Equação (1.125).

Na Equação (1.125), tem-se a variância amostral preditiva (s_{pred}^2), F que retorna o valor da distribuição de Fisher com nível de confiança (α_{IC}) e grau de liberdade do numerador e denominador ($GL1$ e $GL2$).

$$IC = F(\alpha_{IC}/2, GL1, GL2) < \frac{s_{exp}^2/GL1}{s_{pred}^2/GL2} < F(1 - \alpha_{IC}/2, GL1, GL2) \quad (1.125)$$

O intervalo de confiança também pode ser usado para definir o grau de significância dos parâmetros, sendo que um parâmetro é dito não significativo se o intervalo admite valores positivos e negativos, podendo assumir o valor zero (SCHWAAB e PINTO, 2007), sendo que a maioria destas expressões.

A maioria das expressões para determinação do IC utiliza a variância dos parâmetros encontrada na diagonal da matriz de covariância paramétrica de modo que os intervalos de confiança não possuem informação sobre a correlação paramétrica, o que pode levar a uma avaliação inadequada das incertezas para modelos multi-paramétricos (SCHWAAB, 2007). Portanto, a alternativa utilizada para avaliar o conjunto de parâmetros é a utilização da região de confiança.

Segundo Alberton (2013), a região de confiança dos parâmetros pode ser definida como o conjunto de valores dos parâmetros que descrevem adequadamente as observações experimentais com certa precisão estatística. O conceito de região de confiança advém da consideração de que a estimação dos parâmetros é feita com base em observações experimentais finitas que inerentemente contêm erros, não sendo possível obter os valores corretos dos parâmetros, mas sim uma região de valores admissíveis.

1.2.6 Identificabilidade de parâmetros aplicada a sistemas eletrolíticos

Na literatura há uma limitação de informação a respeito da qualidade de modelos termodinâmicos de sistemas eletrolíticos, sobretudo avaliando a qualidade dos parâmetros obtidos. Os trabalhos que relatam detalhadamente os modelos, geralmente não adicionam todos os dados estatísticos para uma análise completa do modelo. Costa (2011) compara modelos termodinâmicos para eletrólitos baseados na energia livre em excesso de Gibbs, tais como o NRTL eletrólito e o UNIQUAQ para eletrólitos (E-UNIQUAQ), em que os parâmetros foram estimados a partir da função objetivo ponderada pela variância.

Destaca-se que Costa (2011) aborda sobre a grande dificuldade da disponibilização de informação a respeito das variâncias experimentais e contorna este problema empregando

valores inferidos a partir de banco de dados sendo chamado de pseudo-variância experimental. Neste estudo, os sistemas eletrolíticos foram avaliados estaticamente para uma condição de temperatura e para sistema aquoso com apenas um eletrólito. Foi utilizado um método de otimização híbrido, um método não-determinístico, o Enxame de Partículas (SCHWAAB, 2008), seguido por um método determinístico (do tipo Gauss-Newton); este último usado para refinar o resultado. Costa (2011) ressalta que muitos autores realizam comparações de resultados somente empregando os desvios relativos, não considerando o número de parâmetros utilizados e ignorando os desvios experimentais. O autor avalia os modelos, os parâmetros e os erros paramétricos adicionando significado estatístico à função objetivo quando se avalia no valor ótimo dos parâmetros.

Assim, o autor determina a região de confiança dos parâmetros e também realiza a verificação paramétrica utilizando o algoritmo de identificabilidade *Selest*, desenvolvido por Secchi, Almeida Neto e Finkler (2006). O *Selest* calcula a faixa de variação dos parâmetros estimados, verificando o significado estatístico destes parâmetros, que não devem apresentar desvio superior ao valor estimado.

Por fim Costa (2011) reporta que o modelo E-UNIQUAQ assimétrico foi o único que representou adequadamente todos os sistemas eletrolíticos. No entanto o modelo E-UNIQUAQ mostrou ser superparametrizado, ou seja, alguns dentre os parâmetros não apresentaram significado estatístico. O autor também impõe uma restrição algébrica linear, não encontrada na literatura, ao modelo E-UNIQUAQ que afirma que igualdade de parâmetros simétricos ($a_{ij} = a_{ji}$), a fim de reduzir o número de parâmetros estimáveis do modelo E-UNIQUAQ. Mesmo empregando tal restrição, os resultados de Costa (2011) levam a conclusão de que modelo se apresenta superparametrizado. No tocante as regiões de confiança dos parâmetros, Costa (2011) encontra regiões elípticas muito correlacionados para os modelos e-NRTL, porém regiões de confiança abertas ou de formas diferente da esperada (elíptica) para o modelo E-UNIQUAQ. Tais formatos das regiões de confiança obtidas para o modelo E-UNIQUAQ, foram atribuídos ao termo exponencial presente em sua estrutura.

Em uma linha correlata ao trabalho de Costa (2011), este trabalho objetiva a avaliação estatística do modelo e-NRTL para sistema aquoso de apenas um eletrólito em função da temperatura assim como sistemas mais complexos como o sistema aquoso multieletrólito e sistema eletrolítico com solvente misto. Todavia, neste último sistema a avaliação em função da temperatura não será realizada devido a limitação de informação na literatura. Aborda-se a validade de parâmetros previamente estimados reportados pela literatura (MOCK, EVANS e

CHEN, 1986, CHEN *et al.*, 1982 e CHEN *et al.*, 1986) para o modelo e-NRTL, além de avaliar a utilização desses parâmetros estimados no modelo mais rigoroso proposto por Bollas, Chen e Barton (2008) chamado de e-NRTL refinado.

Neste trabalho propõe-se o uso do procedimento de identificabilidade de parâmetros desenvolvido por Yao *et al.* (2003), um método heurístico, que emprega critérios de seleção e ordenamento dos parâmetros baseados na ASL.

Bastante empregado em estudos de identificabilidade de parâmetros (ALBERTON *et al.*, 2013), o procedimento de identificabilidade desenvolvido por Yao *et al.* (2003), baseia-se na ortogonalização de Gram-Schmidt, apresentando resultados de fácil análise e interpretação, além de baixo custo computacional quando comparado às demais metodologias. Originalmente tal metodologia adota limites de cortes pré-estabelecidos para o número de parâmetros, o que delimita o tamanho do conjunto de parâmetro selecionado, definido a priori. Nesta abordagem original a definição deste limite se torna difícil, uma vez que se baseia em um valor arbitrariamente escolhido. Tal dificuldade é contornada adotando o critério de parada estabelecido por Thompson, Mcauley e Mclellan (2009), que interrompe o procedimento de seleção de parâmetros quando a matriz FIM torna-se não inversível.

2 METODOLOGIA

Modelos termodinâmicos que representam equilíbrio de fases de sistemas eletrolíticos são necessários e de grande importância para utilização de projetos industriais. No presente trabalho, os modelos avaliados são os baseados na energia de Gibbs em excesso.

Inicialmente, este trabalho propõe uma avaliação do desempenho dos modelos termodinâmicos com a utilização do estudo de caso de sistema eletrolíticos. Neste estudo de caso, calcula-se o coeficiente de atividade médio molal do eletrólito que é comparado com o coeficiente de atividade do eletrólito obtido experimentalmente (literatura científica como Robinson e Stokes (1959) e Mussini, Mussini e Sala (2000)). Os parâmetros binários de interação dos modelos termodinâmicos, utilizados no cálculo do coeficiente de atividade, não são ajustados neste trabalho, portanto são obtidos em trabalhos científicos de Chen *et al.* (1982), Chen e Evans (1986), Chen *et al.* (1999) e Mock, Evans e Chen (1986).

Ademais, a avaliação inicial, através do estudo de caso que avalia a adequação ou não do modelo aos dados experimentais, investiga sistemas aquosos com apenas um eletrólito, sistema aquoso multieletrólito (ambos a 298,15 K) e o sistema eletrolítico com solvente misto a temperatura de 298 K.

Como descrito no capítulo 1 (Revisão Bibliográfica), poucos trabalhos científicos apresentam alguma verificação da validade dos parâmetros. Segundo Costa (2011), os autores consideram que utilizar uma base de dados com um grande conjunto de dados experimentais seja suficiente para validar os parâmetros de maneira precisa, o que não é totalmente verdadeiro. O autor também menciona uma crítica a respeito da carência da variância amostral e ressalta a importância da noção do erro experimental para validação de modelos, comparação de diferentes modelos, verificação do erro paramétrico e a determinação da região de confiança da predição (COSTA, 2011).

Portanto, este trabalho propõe um segundo procedimento: avaliação estatística dos modelos investigados. Deste modo, da qualidade do modelo termodinâmico é realizado através de dados estatísticos como desvio padrão e erro amostral, teste de equivalência de variâncias, identificabilidade de parâmetros via análise de sensibilidade e a determinação da região de confiança paramétrica.

Assim, os resultados da simulação dos estudos de caso são avaliados estatisticamente com: desvio padrão, erro amostral e teste de equivalência de variâncias. Enquanto a

investigação estatística envolvendo a identificabilidade de parâmetros via análise de sensibilidade e a determinação da região de confiança paramétrica também abordam os tipos de sistemas eletrolíticos investigados no estudo de caso, ou seja, sistemas aquosos com apenas um eletrólito, sistema aquoso multieletrólito e o sistema eletrolítico com solvente misto.

No entanto, a identificabilidade de parâmetros via análise de sensibilidade e a determinação da região de confiança paramétrica levam em consideração a influência da temperatura apenas no sistema aquoso com um eletrólito e no sistema aquoso multieletrólito, enquanto o sistema eletrolítico com solvente misto é avaliado estatisticamente a temperatura constante de 298 K.

Vale ressaltar que os parâmetros binários de interação dos modelos termodinâmicos em função da temperatura não são estimados neste trabalho, logo são obtidos em trabalhos da literatura como Chen e Yana (2011) e Hossain, Bhattacharia e Chen (2015).

2.1 Estudo de Caso

Dentre os modelos termodinâmicos para eletrólitos, os baseados em energia livre de Gibbs de composição local como o NRTL, são os mais aplicados e apresentam uma base de dados consolidada. Assim, tanto a implementação do modelo e-NRTL quanto o do e-NRTL refinado foram realizadas na plataforma do *Scilab*.

Neste trabalho, as equações termodinâmicas dos modelos e-NRTL e o e-NRTL refinado foram utilizadas levando em consideração a situação em que o fator de não aleatoriedade não é igual para todas as interações eletrólito-solvente.

Desta maneira, propõe-se uma análise da qualidade dos modelos termodinâmicos que são aplicados em sistemas de absorção de $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{MEA}$ por diversos pesquisadores. Portanto, um estudo de casos é proposto através de sistemas aquosos com sais inorgânicos. Os casos, indicado na Tabela 1, apresentam três tipos de complexidade sendo os casos 1, 2 e 3 o sistema mais simples, enquanto que os casos 4 (sistema multieletrólito) e o caso 5 (eletrólito em solvente misto) são mais complicados devido ao aumento de espécies no meio e a alteração do efeito do meio nas interações entre as espécies do sistema.

Além disso, os resultados do coeficiente de atividade médio molal que são simulados no estudo de caso também são comparados com os dados experimentais obtidos na literatura (dados da literatura).

Tabela 1 - Sistemas dos estudos de caso.

Estudo de Caso	Sistema de estudo
Caso 1	NaCl – H ₂ O
Caso 2	KCl – H ₂ O
Caso 3	LiCl – H ₂ O
Caso 4	NaCl – KCl – H ₂ O
Caso 5	LiCl – H ₂ O – CH ₃ OH

Fonte: A autora, 2017.

Como o modelo e-NRTL refinado proposto por Bollas, Chen e Barton (2008) é um modelo relativamente recente, poucos dados dos parâmetros binários são encontrados na literatura. Isto posto, os cálculos realizados no estudo de caso com esse modelo foram possíveis com dados dos parâmetros disponíveis na literatura que foram obtidos na estimação de parâmetros com o modelo termodinâmico e-NRTL.

Ambos modelos fazem uso da fração molar verdadeira das espécies iônicas provenientes da dissociação total o que é uma premissa do modelo. O procedimento de cálculo do coeficiente de atividade consiste em calcular o logaritmo neperiano do coeficiente de atividade dos íons em solução a partir da equação de energia em excesso de Gibbs.

Além disso, como as propriedades dos íons não podem ser medidas e não são relatadas independentemente de outros íons nas soluções, os estados padrão usuais são coeficiente de atividade assimétrico racionais e os coeficiente de atividade na escala molal (facilita cálculos e comparação com dados experimentais de sistemas eletrolíticos). Assim, é usual utilizar o coeficiente de atividade assimétrico para sistemas eletrolíticos (Equação (1.18)) que relaciona o coeficiente de atividade racional com o coeficiente de atividade no estado de diluição infinita (KONTOGEOGIS e FOLAS, 2010).

Deste modo, já que as equações do e-NRTL e e-NRTL refinado são expressas em função do logaritmo do coeficiente de atividade da espécie i ($\ln(\gamma_i)$), aplica-se o logaritmo neperiano na Equação (1.18). Assim, coeficiente de atividade assimétrico de cada espécie i em solução (γ_i^*) é calculado a partir do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade da espécie i

($\ln(\gamma_i)$) e do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade na diluição infinita da espécie i ($\ln(\gamma_i^\infty)$), conforme indicado na Equação (2.1).

$$\ln(\gamma_i^*) = \ln(\gamma_i) - \ln(\gamma_i^\infty) \quad (2.1)$$

Em razão da maioria dos dados encontrados na literatura estarem na escala molal, a conversão de escalas do coeficiente racional para molal em sistema aquoso de eletrólitos respeita a Equação (1.19) já em sistema multi-eletrólitos segue a Equação (1.23).

Em seguida, obtêm-se o coeficiente de atividade molal assimétrico das espécies (γ_i^{*m}) e o cálculo do coeficiente de atividade médio do eletrólito pode ser realizado conforme a Equação (1.16).

Nos estudos de caso onde há apenas um solvente (H_2O), o estado de referência para a convenção assimétrica é o de diluição infinita de solução aquosa. No entanto, em sistema do solvente misto, há duas possibilidades para o estado de referência podendo ser o mesmo usado para sistema aquoso de eletrólitos ou estabelecer a diluição infinita do meio como referência (CHEN, 2004).

2.1.1 Sistema NaCl-H₂O

Os parâmetros ajustados podem ser obtidos do trabalho de Chen *et al.* (1982) sendo $\tau_{NaCl,w} = -4,5490$ e $\tau_{w,NaCl} = 8,885$ ou em seu trabalho subsequente, Chen e Evans (1986), em que $\tau_{NaCl,w} = -4,5916$ e $\tau_{w,NaCl} = 9,0234$. Além disso, ambos os trabalhos obtiveram os parâmetros ajustados à temperatura de 298,15 K. Os dados experimentais de coeficiente de atividade (dados da literatura) foram também encontrados em Chen e Evans (1986) a partir de um gráfico que relaciona logaritmo neperiano do coeficiente de atividade molar assimétrico com a molalidade do sal.

Portanto, optou-se por utilizar os valores dos parâmetros da mesma fonte dos dados experimentais. Assim, as simulações são realizadas com os parâmetros de Chen e Evans (1986) e comparado com os dados da literatura.

2.1.2 Sistema KCl-H₂O

Os coeficiente de atividade são obtidos com simulações nas quais os parâmetros binários de energia são encontrados em outros tabalhos científicos. Os parâmetros ajustados são encontrados no trabalho de Chen *et al.* (1982) sendo $\tau_{KCl,w} = -4,107$ e $\tau_{w,KCl} = 8,064$ em temperatura de 298,15 K.

Além disso, os coeficiente de atividade simulado são analisados com os coeficientes de atividade experimentais (dados da literatura) encontrados no trabalho de Robinson e Stokes (1959).

2.1.3 Sistema LiCl-H₂O

A partir dos parâmetros binários de energia de trabalhos científicos, os coeficientes de atividade são simulados e comparados com dados experimentais da literatura. Os parâmetros ajustados são obtidos do trabalho de Chen *et al.* (1999) no qual estabelece a temperatura do sistema em 298,15 K com os seguintes parâmetros binários: $\tau_{LiCl,w} = -5,1537$ e $\tau_{w,LiCl} = 10,030$. Enquanto os dados experimentais (dados da literatura) são encontrados no trabalho de Mussini, Mussini e Sala (2000).

2.1.4 Sistema NaCl- KCl-H₂O

Com base no trabalho de Chen e Evans (1986), o sistema estudado é NaCl – KCl – H₂O e estabelece a molalidade de sal total constante equivalente a 4 molal em temperatura de 298,15 K. O efeito do parâmetro de energia binário entre pares iônicos é estudado conforme Bollas, Chen e Barton (2008).

Assim, para a simulação e obtenção dos coeficientes de atividade, os parâmetros binários de energia de ambos sais são obtidos no trabalho de Chen e Evans (1986) sendo $\tau_{NaCl,w} = -4,5916$, $\tau_{w,NaCl} = 9,0234$, $\tau_{KCl,w} = -4,1341$ e $\tau_{w,KCl} = 8,1354$. Vale ressaltar

que $\tau_{NaCl,KCl} = -\tau_{KCl,NaCl}$ e Chen e Evans (1986) destacam que o valor deste parâmetro é importante para uma boa adequação do modelo.

Em contrapartida, os valores dos coeficientes de atividade obtidos experimentalmente são encontrados no trabalho de Robinson e Stokes (1959), logo a comparação entre os coeficientes de atividade, simulado e experimental (dados da literatura), é realizada.

Além disso, no trabalho de Bollas, Chen e Barton (2008), a simulação deste mesmo sistema eletrolítico com os modelos e-NRTL refinado e e-NRTL é realizado com três valores diferentes do parâmetro $\tau_{NaCl,KCl}$. Deste modo, no presente trabalho, a mesma abordagem é realizada utilizando os valores do parâmetro binário entre os sais como: $\tau_{NaCl,KCl} = 0$, $\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$ e $\tau_{NaCl,KCl} = 0,50$.

Deste modo,, pode-se validar a programação desenvolvida em *Scilab* deste trabalho do calculo do coeficiente de atividade, ao se comparar os valores dos coeficientes de atividade simulado deste trabalho com o coeficiente de atividade disponibilizado no trabalho de Bollas, Chen e Barton (2008).

Portanto, além da comparação dos coeficientes de atividade simulado com os obtidos experimentalmente (dados da literatura), também haverá comparação do coeficientes de atividade simulado neste trabalho com o coeficiente de atividade simulado por Bollas, Chen e Barton (2008).

Conforme apresentado no capítulo 1, revisão bibliográfica, os coeficientes de atividade médio de cada eletrólito (Equação (1.16)) são obtidos a partir do coeficiente de atividade de cada espécie iônica (cátion e ânion) proveniente da especiação. Neste trabalho, a especiação ocorre apenas em razão da dissociação total dos eletrólitos.

O cálculo do coeficiente de atividade dos eletrólitos é dependente da composição das espécies presentes em solução, assim tanto a especiação como o calculo da fração molar verdadeira são procedimentos triviais e de muita importância no procedimento.

2.1.5 Sistema LiCl-H₂O-CH₃OH

O estudo de caso 5 consiste no sistema LiCl-CH₃OH-H₂O e se avalia o comportamento do coeficiente de atividade em diferentes frações mássicas de solvente: 20%, 40% e 80% de metanol.

Mock, Evans e Chen (1986) somente considera a contribuição de curto alcance do modelo e-NRTL no ajuste de parâmetros binários de interação entre solvente-solvente e o de sal-água, assim apenas os parâmetros binários de sal-solvente não aquoso foram determinados a partir de dados de um sistema de eletrólitos com solvente misto.

Apesar das simplificações realizadas a fim de tornar a determinação de parâmetros tratável, optou-se por adotar os parâmetros binários estimados por Mock, Evans e Chen (1986) no desenvolvimento deste trabalho.

Desta maneira, para o cálculo do coeficiente de atividade tem-se os parâmetros ajustados a uma temperatura de 298 K: $\alpha_{metanol,w} = 0,3$, $\tau_{metanol,w} = -0,2249$, $\tau_{w,metanol} = -0,8621$, $\alpha_{LiCl,metanol} = 0,065$, $\tau_{LiCl,metanol} = -13,002$, $\tau_{metanol,LiCl} = 25,704$, $\alpha_{LiCl,w} = 0,2$, $\tau_{LiCl,w} = -5,902$ e $\tau_{w,LiCl} = 13,592$.

Além disso, Chen e Song (2004) propõem uma modelagem alternativa ao e-NRTL para solvente misto com o conceito de interação segmentada entre solvente e eletrólito aplicada ao sistema deste estudo de caso.

Por outro lado, Mussini, Mussini e Sala (2000) investigam o comportamento termodinâmico de cloreto de lítio e cloreto de bromo em solventes mistos e em solvente aquoso, e, então, determinam os coeficientes de atividade médio molal em função da molalidade dos sais para determinados sistemas, inclusive o abordado neste trabalho.

Deste forma, os coeficientes de atividade experimentais utilizados para comparação com os coeficientes de atividade simulado neste trabalho, utilizando parâmetros binários ajustados por Mock, Evans e Chen (1986), são obtidos no trabalho de Mussini, Mussini e Sala (2000).

Em razão dos dados experimentais do sistema de solvente misto desenvolvido por Mussini, Mussini e Sala (2000) serem obtidos com a referência de diluição infinita no meio, optou-se por adotar o mesmo padrão neste trabalho para fins de comparação.

As propriedades físicas do sistema foram obtidas na literatura. A permissividade relativa da água (ϵ_w) é obtida pela Equação (2.2), disponível por de Dash, Samanta e Bandyopadhyay (2011), e a permissividade relativa do metanol ($\epsilon_{metanol}$), Equação (2.3), é encontrada no trabalho de Chen e Song (2004). Enquanto a densidade da água (d_w), Equação (2.4), e densidade do metanol ($d_{metanol}$), Equação (2.5), são encontradas em Perry e Green (2008). Essas equações utilizam a temperatura (T) na escala Kelvin, MM_w é a massa molar da água e $MM_{metanol}$ é a massa molar do metanol.

$$\varepsilon_w = 78,65 + \frac{31989}{T} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right] \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_{metanol} = 32,6146 + 12805,8 \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right] \quad (2.3)$$

$$d_w = 17,863 + 58,606 \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{647,096} \right]^{0,35} - 95,396 \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{647,096} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (2.4)$$

$$+ 213,89 \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{647,096} \right] - 141,26 \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{647,096} \right]^{4/3} MM_w$$

$$d_{metanol} = \frac{2,3267}{0,27073 \left(1 + \left[1 + \frac{T}{512,5} \right]^{0,24713} \right) MM_{metanol}} \quad (2.5)$$

Além disso, Mussini, Mussini e Sala (2000) disponibilizam dados experimentais da densidade do solvente misto em três valores diferentes de fração mássica de metanol .

Tabela 2- Densidade do solvente misto.

Sistema LiCl-CH ₃ OH-H ₂ O	Densidade (kg/L)
Metanol 20%	0,964
Metanol 40%	0,931
Metanol 80%	0,843

Fonte: MUSSINI, MUSSINI e SALA., 2000.

2.2 Avaliação Estatística

A partir das simulações dos estudos de caso, dados estatísticos e análises estatísticas serão necessárias para a avaliação da qualidade do modelo termodinâmico através do desvio padrão, erro amostral e teste de equivalência de variâncias.

Já a investigação estatística a partir da identificação da parâmetros via análise de sensibilidade e da determinação da região de confiança paramétrica consideram a influencia da

temperatura no sistema aquoso com um eletrólito e no sistema aquoso multieletrólito, porém mantem a temperatura constante (298 K) no sistema eletrolítico com solvente misto.

2.2.1 Análise de sensibilidade paramétrica

A partir dos sistemas dos estudos de caso, uma avaliação da credibilidade do modelo e a identificabilidade dos parâmetros é proposta a partir da análise de sensibilidade. A análise de sensibilidade consiste na investigação de como os fatores do modelo, parâmetros e variáveis independentes, influem sobre a resposta do modelo (variável dependente). Segundo Alberton (2013), é uma ferramenta que determina e quantifica incertezas de predição.

Dentre os procedimentos de análise de sensibilidade, o procedimento local que consiste em manter os valores dos parâmetros fixos variando as condições experimentais, é utilizado neste trabalho já que tem demonstrado ser uma ferramenta valiosa para identificar parâmetros mais significativos para a predição e pouco correlacionados (SECCHI, ALMEIDA NETO e FINKLER, 2006).

Neste trabalho, a análise de sensibilidade se baseia no procedimento de Yao *et al.* (2003) em associação com critério de parada proposto por Thompson, Mcauley e Mclellan (2009). Assim, a análise de sensibilidade paramétrica, aplicada aos tipos de sistemas eletrolíticos do estudo de caso, consiste na avaliação dos seguintes parâmetros de ambos modelos termodinâmicos (contribuição de curto alcance): $\tau_{ca,m}$, $\tau_{m,ca}$, $(\tau_{ca,ca'} \text{ ou } \tau_{ca',ca})$, $(\tau_{ca,ca} \text{ ou } \tau_{ca,ca})$, $\tau_{m,m'}$, $\tau_{m',m}$, $\alpha_{ca,m}$, $\alpha_{ca,ca'}$, $\alpha_{ca,ca}$ e a distância de máxima aproximação (a) que corresponde ao termo de contribuição de longo alcance .

Conforme Alberton (2013), os fatores mais influentes são escolhas naturais para priorização, sendo excelentes elementos para a tomada de informações e a realização de interferências no sistema. Desta forma, analogamente, a compreensão de como o modelo se comporta em resposta às alterações nas entradas é de fundamental importância para sua utilização correta.

No procedimento da análise de sensibilidade, as variáveis independentes devem ser identificadas e a amplitude/faixa da avaliação dessas variáveis independentes definidas a fim de estabelecer as condições experimentais em que os parâmetros especificados são avaliados.

A resposta do sistema, coeficiente de atividade, é uma variável dependente da fração molar verdadeira das espécies iônicas, fração molar verdadeira do solvente e temperatura.

Conseqüentemente, os fatores selecionados para a análise de sensibilidade deste trabalho envolvem frações molares das espécies em solução. Ao se considerar a temperatura como um fator para a avaliação dos sistemas aquosos de apenas um eletrólito e do sistema aquoso de multieletrólito, os parâmetros binários de energia são expressos pela Equação (2.6) ou Equação (2.7).

De acordo com Chen e Evans (1986), os parâmetros de interação binários podem ser expressos em função da temperatura conforme a Equação (2.6), enquanto que Chen e Song (2004) a simplificam (Equação (2.7)). A temperatura de referência (θ) é estabelecida como 298,15 K.

$$\tau(T) = a'_\tau + b_\tau \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) + c_\tau \left\{ \left(\frac{\theta - T}{T} \right) + \ln \left(\frac{T}{\theta} \right) \right\} \quad (2.6)$$

$$\tau(T) = a_\tau + \frac{b_\tau}{T} + c_\tau \left\{ \left(\frac{\theta - T}{T} \right) + \ln \left(\frac{T}{\theta} \right) \right\} \quad (2.7)$$

A Tabela 3 apresenta os coeficientes a_τ , b_τ e c_τ da Equação (2.7) e seus respectivos parâmetros binários de interação dos sistemas aquosos de apenas um eletrólito e do sistema aquoso de multieletrólito.

Tabela 3 - Coeficientes para cálculo do parâmetro binário em função da temperatura.

Parâmetro binário	a_τ	b_τ	c_τ
$\tau_{NaCl,w}$	-4,350	-56,900	3,110
$\tau_{w,NaCl}$	7,427	429	-3,251
$\tau_{KCl,w}$	-3,978	-52,100	1,310
$\tau_{w,KCl}$	6,734	428,000	
$\tau_{NaCl,KCl}$	-0,619	300,000	
$\tau_{KCl,NaCl}$	-0,202	-55,900	
$\tau_{LiCl,w}$	-5,153	-279,100	
$\tau_{w,LiCl}$	10,030	658,300	

Fonte: CHEN e YANA, 2011; HOSSAIN, BHATTACHARIA e CHEN, 2015.

Por outro lado, os parâmetros termodinâmicos em função da temperatura referente ao estudo de sistemas similares ao caso 5 (LiCl-H₂O-CH₃OH) são dificilmente encontrados. Nesse

sentido, o trabalho se limitou a estudar o emprego dos modelos termodinâmicos ao sistema eletrolítico de solvente misto à temperatura ambiente de 298 K. Na análise de sensibilidade paramétrica, o sistema de solvente misto utiliza os mesmos parâmetros binários de energia empregado no estudo de caso.

Na análise de sensibilidade local, os parâmetros serão analisados em diferentes condições experimentais, assim se faz necessária a determinação das faixas de avaliação das variáveis independentes (fatores).

A partir do trabalho de Akanksha, Pant e Srivastava (2007) que utiliza o sistema de absorção de sistema MEA-CO₂-H₂O, determinou-se a faixa de temperatura, utilizada neste trabalho, na qual a temperatura do limite inferior será a de operação enquanto que o limite superior utiliza como referência do ponto de ebulição do MEA (170°C a 1 atm). Portanto, pode-se estabelecer que a temperatura máxima avaliada do sistema será menor do que o ponto de ebulição da água (1 atm), sendo especificado como 100°C. Os limites dos dados de entrada utilizados no presente trabalho estão listados na Tabela 4.

A identificação de parâmetros é empregada neste trabalho e busca selecionar parâmetros do modelo que apresentam maior potencial de estimação com a finalidade de gerar um conjunto de valores únicos dos parâmetros que pode melhor descrever o sistema. Alberton (2013) frisa a importância da unicidade dos valores desse conjunto em razão de manter o modelo previsível para o sistema e não apenas para uma única condição experimental.

No presente trabalho, a identificabilidade de parâmetros será realizada a partir da análise de sensibilidade local que consiste na avaliação da variação de um fator ao passo que os fatores remanescentes permanecem constantes, conseqüentemente, diferentes condições experimentais são geradas e avaliadas em diversos pontos na região especificada. A região especificada para este procedimento foi delimitada ao estabelecer os limites máximo e mínimo de cada fator conforme a Tabela 4.

A avaliação na região especificada é realizada utilizando o método Monte Carlo (MC). O procedimento de MC consiste em gerar muitos números aleatórios que seguem uma dada distribuição de probabilidade e computar as grandezas amostrais a partir de conjuntos contendo determinado número desses dados (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Mas também, Schwaab e Pinto (2007) afirma que esse o procedimento numérico aleatório pode ser utilizado para busca do ponto ótimo de uma função. O método consiste em escolher randomicamente os pontos experimentais (número de pontos de MC) que serão avaliados na região especificada e avalia-se o melhor ponto podendo este ser o ponto ótimo. O

procedimento de MC é repetido até que o critério de parada seja estabelecido, ou seja, avaliar todos os pontos de MC nas condições experimentais da análise de sensibilidade.

Tabela 4 - Tabela com dados para a análise de sensibilidade local.

Sistemas	Dados de entrada (Fator)	Limite inferior	Limite superior
NaCl-H ₂ O, KCl-H ₂ O e LiCl-H ₂ O	Molalidade sal (mol/L)	10 ⁻⁵	3
	Temperatura (K)	298,15	373,15
NaCl-KCl-H ₂ O	Fração molal livre de solvente de KCl (x'_{KCl})	0,02	0,98
	Molalidade total (m_{total}) (mol/L)	0,01	3
	Temperatura (K)	298,15	373,15
LiCl-H ₂ O-CH ₃ OH	Molalidade de LiCl	10 ⁻⁵	3
	Fração mássica H ₂ O (x_w)	0,02	0,98

Fonte: A autora, 2017.

Deste modo, a análise de sensibilidade foi avaliada com diferentes números de pontos de MC: 10, 50 e 100, já que o número de avaliações do método deve ser grande o suficiente para representar adequadamente o sistema. Além disso, o procedimento de identificação dos parâmetros estimáveis via análise de sensibilidade é repetido três vezes.

Adicionalmente, uma varredura nas regiões especificadas é proposta ao passo que as regiões especificadas para avaliação dos fatores são subdivididas de maneira a gerar sub-regiões avaliadas a partir do procedimento descrito anteriormente.

As sub-regiões (R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 e R8) são estabelecidas conforme planejamento de experimento completo, considerando dois níveis para a variável de entrada (ALTO ou BAIXO) e o número de fatores estão especificados conforme a Tabela 4. As Tabela 5 e Tabela 6 apresentam as sub-regiões da análise de sensibilidade, nas quais o termo ALTO

corresponde ao limite superior da variável dependente e o termo BAIIXO se refere ao limite inferior do fator.

Tabela 5- Esquema das sub-regiões da análise de sensibilidade de sistemas aquoso com eletrólito único.

Sub-regiões de análise		
	Molalidade sal	Temperatura
R1	Baixo	Baixo
R2	Alto	Baixo
R3	Baixo	Alto
R4	Alto	Alto

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 6- Esquema das sub-regiões da análise de sensibilidade de sistemas aquoso multieletrólito.

Sub-regiões de análise			
	Fração molal de sal livre de solvente	Molalidade total	Temperatura
R1	Baixo	Baixo	Baixo
R2	Alto	Baixo	Baixo
R3	Baixo	Alto	Baixo
R4	Alto	Alto	Baixo
R5	Baixo	Baixo	Alto
R6	Alto	Baixo	Alto
R7	Baixo	Alto	Alto
R8	Alto	Alto	Alto

Fonte: A autora, 2017.

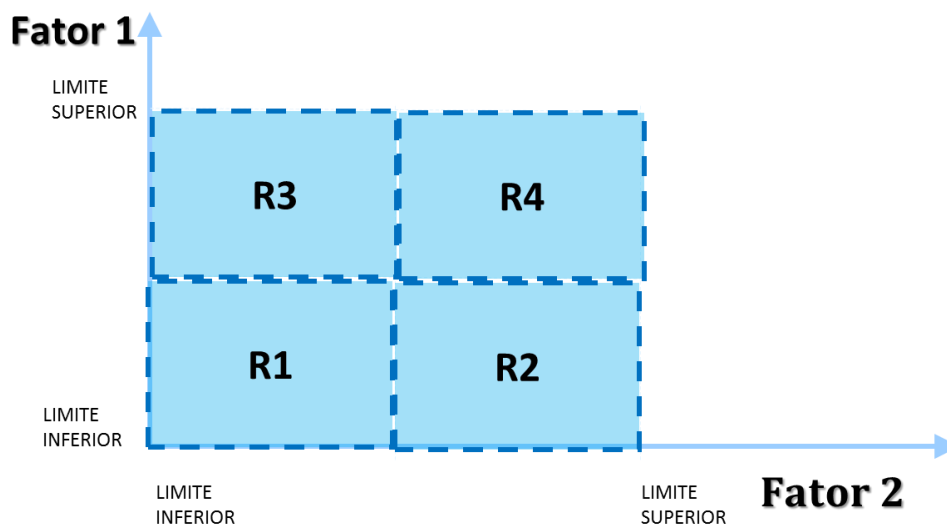
Tabela 7- Esquema das sub-regiões da análise de sensibilidade de sistema eletrolítico com solvente misto.

Sub-regiões de análise		
	Molalidade sal	Fração mássica H ₂ O
R1	Baixo	Baixo
R2	Alto	Baixo
R3	Baixo	Alto
R4	Alto	Alto

Fonte: A autora, 2017.

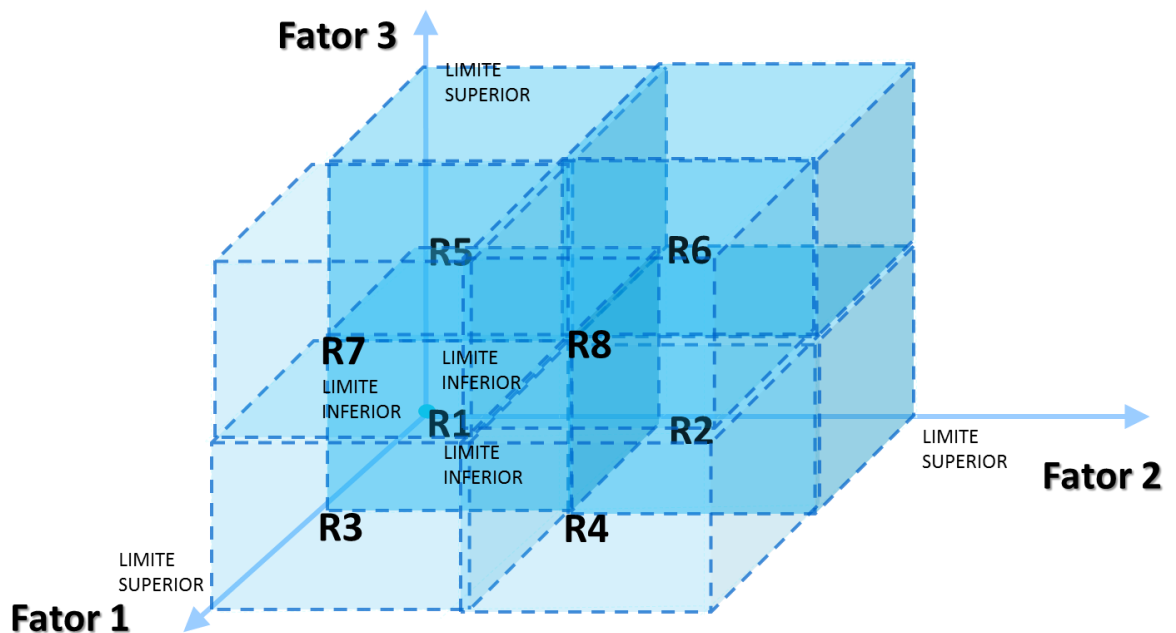
A fim de facilitar o entendimento da região de busca dos sistemas eletrolíticos estudado no procedimento de identificabilidade de parâmetros, apresenta-se na Figura 2 e na Figura 3 ilustrações nas quais as sub-regiões avaliadas são destacadas da região de busca. Na Figura 2, em sistemas aquoso com eletrólito único, o fator 1 se refere a temperatura e o fator 2 é a molalidade. Entretanto, a Figura 2 também pode representar as sub-regiões de busca do sistema eletrolítico com solvente misto onde o fator 1 é molalidade do sal e o fator 2 é a fração mássica de água. Já na Figura 3 que representa o sistema aquoso multieletrólito, tem-se que o fator 1 é molalidade total, o fator 2 é a fração molal livre de solvente de KCl e o fator 3 é a temperatura.

Figura 2- Ilustração das sub-regiões da análise de sensibilidade de dois sistemas eletrolíticos (sistema aquoso com eletrólito único e do sistema eletrolítico com solvente misto).



Fonte: A autora, 2017.

Figura 3- Ilustração das sub-regiões da análise de sensibilidade de sistemas aquoso multieletrólito.



Fonte: A autora, 2017.

A metodologia da análise de sensibilidade local é a partir da ortogonalização de Gram-Schmidt que utiliza o conceito de matriz sensibilidade $\underline{\underline{M_B}}$. A matriz sensibilidade corresponde à derivada da variável independente, resposta do modelo ($\underline{\gamma}$), em relação aos parâmetros ($\underline{\theta}$), ou seja, $\left(\frac{\partial \underline{\gamma}}{\partial \underline{\theta}}\right)$.

Na matriz de sensibilidade $\underline{\underline{M_B}}$, cada coluna corresponde a derivada parcial do parâmetro (θ) enquanto que cada linha dessa matriz indica a variável dependente (γ), ou seja, a resposta do sistema para determinada condição experimental.

Nesta etapa, as derivadas são obtidas por meio do procedimento numérico ao se utilizar o método de diferenças finitas progressivas. A metodologia de Yao *et al.* (2003) no cálculo da análise de parâmetros consiste em:

- a) Calcular a matriz $\underline{\underline{M_B}}$;
- b) Normalizar a matriz $\underline{\underline{M_B}}$, ou seja, dividir a matriz sensibilidade pela razão $\left(\frac{\gamma}{\theta + \Delta\theta}\right)$ de cada condição experimental. O valor $\Delta\theta$ corresponde ao termo da derivação numérica;

- c) Calcular a magnitude (soma dos quadrados dos elementos) de cada coluna da matriz de sensibilidade normalizada ($\underline{\underline{M_{B,N}}}$);
- d) Selecionar a coluna onde apresenta o maior valor da magnitude calculado na etapa anterior. Assim, se seleciona o parâmetro identificável (k);
- e) Montar uma matriz de sensibilidade local normalizada para os parâmetros selecionados ($\underline{\underline{M_{B,N}^{SEL}}}$) a partir do parâmetro identificado selecionado (k) na etapa d. Deste modo, a matriz $\underline{\underline{M_{B,N}^{SEL}}}$ contém k colunas;
- f) Calcula-se a matriz de informação de Fisher dos parâmetros selecionados ($\underline{\underline{FIM}}$):
- $$\left(\underline{\underline{M_{B,N}^{SEL}}}\right)^T \cdot \underline{\underline{M_{B,N}^{SEL}}};$$
- g) Assim, com a matriz de sensibilidade local normalizada para os parâmetros selecionados ($\underline{\underline{M_{B,N}^{SEL}}}$), aplica-se o procedimento de ortogonalização de Gram-Schmidt (Equação (2.8)) gerando uma matriz ortogonal ($\underline{\underline{M_{ORT}}}$) da completa matriz de sensibilidade local ($\underline{\underline{M_{B,N}}}$). Cabe ressaltar que essa matriz é atualizada a cada parâmetro selecionado na etapa i;
- h) Calcula-se a matriz residual $\underline{\underline{M_{RES}}} = \underline{\underline{M_{B,N}}} - \underline{\underline{M_{ORT}}}$;
- i) Calcular a magnitude de cada coluna da matriz $\underline{\underline{M_{RES}}}$. A coluna com a maior magnitude corresponde ao próximo parâmetro identificável selecionado (k);
- j) Selecionar a coluna na matriz $\underline{\underline{M_{B,N}}}$ correspondente aquela obtida na etapa i quando se redefine o parâmetro identificável (k) e adicioná-la à matriz $\underline{\underline{M_{B,N}^{SEL}}}$;
- k) Repetir as etapas f a j até que todos os k parâmetros sejam selecionados ou até que haja problemas de singularidade na inversão da matriz $\underline{\underline{FIM}}$.

$$\underline{\underline{M_{ORT}}} = \underline{\underline{M_{B,N}^{SEL}}} \cdot \left(\underline{\underline{FIM}}\right)^{-1} \cdot \left(\underline{\underline{M_{B,N}^{SEL}}}\right)^T \cdot \underline{\underline{M_{B,N}}} \quad (2.8)$$

A partir da matriz de sensibilidade local normalizada para parâmetros selecionados ($\underline{\underline{M_{B,N}^{SEL}}}$), pode-se avaliar os resultados do procedimento de ortogonalização de Gram-Schmidt

onde os parâmetros são selecionados e ordenados conforme magnitude do efeito destes sobre a predição.

Este procedimento consiste na seleção de parâmetros conforme a magnitude de seu efeito, ou seja, cada coluna da matriz de sensibilidade $\underline{M_B}$ corresponde a um vetor do parâmetro e sendo este de maior magnitude significa apresenta maior tamanho.

Assim, para a viabilidade de estimação de parâmetros se faz necessário que o parâmetro selecionado e o próximo a ser selecionado apresentem baixa correlação, isto é, sejam independentes. A correlação entre parâmetros é calculada a partir do cálculo de sua magnitude, assim, quanto maior sua magnitude menor a correlação.

Assim, se faz necessário o procedimento de ortogonalização que tem a finalidade de projetar o vetor de cada parâmetro não selecionado (coluna da matriz de sensibilidade local normalizada) sobre o vetor do parâmetro selecionado. Enquanto que a correlação é calculada pela magnitude desses vetores de sensibilidade ortogonal ao parâmetro selecionado, assim o parâmetro a ser selecionado será aquele de menor correlação, ou seja, aquele vetor que apresentar maior comprimento (maior magnitude).

A matriz residual no procedimento tem a finalidade de excluir os parâmetros já selecionados da matriz de sensibilidade e evitar que sempre o mesmo parâmetro seja selecionado.

2.2.2 Avaliação do modelo

Na literatura, o procedimento da estimação de parâmetros encontra diversas métricas de função objetivo para o sistema de eletrólitos com o modelo e-NRTL. Dentre as métricas possíveis, há aquelas que são ponderadas e necessitam de valores de ponderação como a variância, todavia é comum a falta de informação a respeito desse dado estatístico.

Mas também, há a ausência dos dados do erro experimental o que dificulta a avaliação do modelo e-NRTL e, muitas vezes, a qualidade do ajuste é proporcionado pelo valor do desvio médio, relativo ou absoluto, independentemente do número de parâmetros estimados.

No presente trabalho, estabelece-se que a métrica da funções objetivas utilizada na estimação paramétrica realizada nos trabalhos científicos foram as mesmas sendo a métrica da função objetiva ponderada.

A constatação de dados estatísticos insuficientes na literatura, principalmente, nos trabalhos em que há estimação de parâmetros gera dificuldade na avaliação da qualidade do modelo.

No presente trabalho, utiliza-se o conceito do procedimento do teste F para a determinação do intervalo de confiança da variância conforme a Equação(1.125). No entanto, a fim de avaliar o modelo se faz necessário o conhecimento da variância experimental (s_{exp}^2) o que não é disponibilizado pelos autores, fato também constatado por Costa (2011).

Desta maneira, a determinação do intervalo da variância experimental fica comprometida, a ausência do valor da variância experimental compromete as análises experimentais.

Segundo Schwaab e Pinto (2011), a alternativa para situações em que o erro experimental é desconhecido consiste em considerar que a variância experimental é igual a variância preditiva, alternativa de rigor estatístico formal fraco, porém utilizada em pacotes de simulação. Ao adotar essa alternativa proposta, considera-se que os valores experimentais flutuam em torno dos valores predito pelo modelo garantindo, assim, a base fundamentada para as análises estatística.

No entanto, este trabalho adota uma abordagem típica que admite o valor do desvio experimental é proporcional ao valor da variável resposta.

A abordagem é possível desde que os valores dos coeficientes de atividade apresentem a mesma ordem de grandeza. Então, para fins de comparação considera-se que o desvio experimental seja proporcional ao valor médio da variável resposta, assim utiliza-se a média das incertezas experimentais conforme Equação (2.9).

$$s_{exp} = \beta \cdot \bar{\gamma}_{exp}^* \quad (2.9)$$

Vale ressaltar que o intervalo de confiança da variância amostral segue a distribuição F e se limita a modelos com distribuição de probabilidade de distribuição normal.

No procedimento, o intervalo de confiança da provável variância experimental é estabelecido com nível de confiança de $\alpha_{IC} = 95\%$.

Deste modo, o procedimento consiste no cálculo do valor da distribuição de Fisher com o nível de confiança (α_{IC}), grau de liberdade do numerador ($GL1$) e denominador ($GL2$). Em seguida, a média do coeficiente de atividade médio molal assimétrico ($\bar{\gamma}_{exp}^*$) é calculado a

partir das simulações realizadas no estudo de caso assim como a variância amostral preditiva (s_{pred}^2).

Os parâmetros utilizados no presente trabalho foram obtidos, em sua maioria, com um grupo de experimentos apresentado por Robinson e Stokes (1959), todavia apenas alguns dados desse grupo de experimentos são selecionados para a simulação dos estudos de caso. A partir das simulações, a avaliação do modelo é realizada assim como o cálculo do erro preditivo.

No caso de sistemas com o cloreto de lítio, outro grupo de experimentos, diferente do usado na estimação, é utilizado na comparação de variâncias.

A etapa seguinte do procedimento de avaliação do modelo consiste na obtenção da variância experimental (s_{exp}^2) ao passo que os outros variáveis da Equação (1.125) são conhecidos. Sabendo-se o valor da variância experimental, o intervalo de confiança da constante de proporcionalidade (β) pode ser determinado com a Equação (2.9), indicando a faixa da constante em que o modelo é válido.

2.2.3 Região de Confiança

Neste trabalho, a região de confiança será determinada para mais de um parâmetro conforme apresentado na identificação de parâmetros, então, determina-se uma região multidimensional.

Deste modo, o capítulo 1 deste trabalho apresenta conceitos estatísticos importante da região de confiança. Dentre esses conceitos abordados, são apresentados equações matemáticas que determinam a região de confiança paramétrica em conformidade com Schwaab e Pinto (2007). A partir da Equação (1.118), a região de confiança paramétrica pode ser constituída sem retringir a forma da região de confiança, entretanto a utilização da Equação (1.122) para determinação da região de confiança restringe a região à forma elíptica sendo esta equação válida estritamente para modelos lineares nos parâmetros. são relações matemáticas de definição da região de confiança. Assim, Schwaab e Pinto (2007) frisam que o termo da matriz FIM da Equação (1.122) apenas geram hiper-elipsóide quando o termo é uma matriz positiva definida.

Conseqüentemente, quando a matriz FIM não é positiva definida, ou seja, matriz diagonal, deve-se calcular os valores e vetores característicos da matriz. Desta forma, a matriz

FIM pode ser reescrita em função da matriz de autovalor característico, matriz diagonal, e matriz de vetores característicos.

A inicialização do procedimento da determinação da região de confiança consiste no conhecimento do conjunto de parâmetros selecionáveis. Esse conjunto paramétrico é obtido na etapa de identificabilidade paramétrica utilizando o procedimento de Yao *et al.* (2003) em associação com critério de parada proposto por Thompson, Mcauley e Mcllellan (2009).

A falta de informação sobre a variância experimental é contornada nesta etapa, ao admitir-se que a variância experimental é proporcional ao valor da resposta (coeficiente de atividade). Assim, determinado número de pseudo-experimentos foram obtidos com o modelo utilizando o procedimento de MC sendo corrompidos com um erro experimental aleatório de 5%.

Desta forma, o procedimento da construção da região de confiança desenvolvido neste trabalho consiste, inicialmente, do cálculo da matriz FIM. Além disso, o conhecimento prévio do conjunto de parâmetros selecionáveis indica a dimensão espacial paramétrica.

Posteriormente, o procedimento é dividido em suas etapas: Projeção das elipses e a População da região de confiança. A etapa de projeção das elipse consiste na construção da projeção da hiper-elipse no plano paramétrico (dois eixos paramétricos), através da Equação (1.122). A etapa subsequente, população da região de confiança, consiste basicamente em admitir aleatoriamente valores de parâmetros, calcular a função objetivo correspondente e avaliar se os parâmetros satisfazem o critério da RC (Equação (1.118)) a fim de popular as elipses.

O procedimento de projeção elíptica da região de hiper elipse no eixo paramétrico descrito a seguir é mais detalhado e insere exemplificações a fim esclarecer o raciocínio do procedimento.

A Equação (1.122) é reescrita ao substituir o sinal de desigualdade pelo sinal de igualdade e ao mudar o lado do chi-quadrado ($\chi_{N\theta, \alpha_{1C}}$), então o limite da região de contorno da elipse é reescrito conforme a Equação (2.10).

$$(\underline{\theta} - \underline{\theta}^m)^T \left(\frac{(\underline{FIM})}{\chi_{N\theta, \alpha_{1C}}} \right) (\underline{\theta} - \underline{\theta}^m) = 1 \quad (2.10)$$

A forma multidimensional formada é chamada de hiper elipse onde se define que $M = \frac{(FIM)}{\chi_{N\theta, \alpha_{IC}}}$.

$$(\underline{\theta} - \underline{\theta}^m)^T (\underline{M}) (\underline{\theta} - \underline{\theta}^m) = 1 \quad (2.11)$$

A decomposição da matriz FIM não é a única condição necessária para representar adequadamente (Equação (2.11)). Assim, a projeção da forma multidimensional da região de confiança (forma de chapéu ou sino) nos eixos paramétricos segue o procedimento descrito abaixo.

Por simplicidade de notação e entendimento, vamos definir uma elipse tridimensional a partir da Equação (2.11), embora a explicação seja extensível para casos multidimensionais.

$$\left(\begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \theta_1^m \\ \theta_2^m \\ \theta_3^m \end{bmatrix} \right)^T \underline{M} \left(\begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \theta_1^m \\ \theta_2^m \\ \theta_3^m \end{bmatrix} \right) = 1 \quad (2.12)$$

Vamos considerar que desejamos fazer a projeção da elipse no plano θ_1, θ_2 . Para tanto, podemos imaginar um ponto p qualquer no plano, sendo:

$$\underline{p} = \begin{bmatrix} \theta_{1,p} \\ \theta_{2,p} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

Partindo do ponto p, uma reta ortogonal ao plano θ_1, θ_2 possui a seguinte forma:

$$\underline{\theta} = \underline{p} + t \cdot \underline{u} \quad (2.14)$$

Onde t é um escalar e u é um vetor ortogonal ao plano θ_1, θ_2 . Podemos definir u como:

$$\underline{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Note que para qualquer valor de t , o valor de $\underline{\theta}$ calculado com a Equação (2.14) não irá mudar os valores de $\theta_{1,p}$, $\theta_{2,p}$, pois o vetor \underline{u} é nulo nestas posições. Deste modo, a reta definida pela Equação (2.11) é de fato ortogonal ao plano θ_1, θ_2 . Substituindo a Equação (2.14) na Equação (2.11), tem-se:

$$\left(\underline{p} + t \cdot \underline{u} - \underline{\theta}^m \right)^T \left(\underline{\underline{M}} \right) \left(\underline{p} + t \cdot \underline{u} - \underline{\theta}^m \right) = 1 \quad (2.16)$$

Rearranjando a Equação (2.16):

$$\left(t \cdot \underline{u} + \left(\underline{p} - \underline{\theta}^m \right) \right)^T \left(\underline{\underline{M}} \right) \left(t \cdot \underline{u} + \left(\underline{p} - \underline{\theta}^m \right) \right) = 1 \quad (2.17)$$

Aplicando a propriedade distributiva na Equação (2.17).

$$t \cdot \underline{u}^T \cdot \underline{\underline{M}} \left(t \cdot \underline{u} + \left(\underline{p} - \underline{\theta}^m \right) \right) + \left(\underline{p} - \underline{\theta}^m \right)^T \underline{\underline{M}} \cdot \left(t \cdot \underline{u} + \left(\underline{p} - \underline{\theta}^m \right) \right) = 1 \quad (2.18)$$

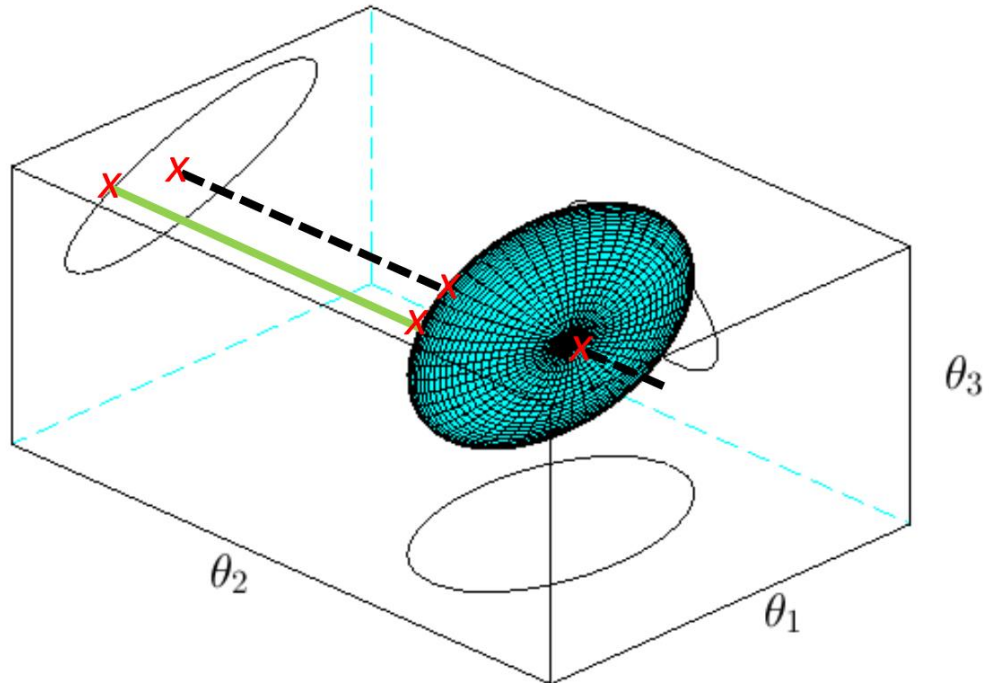
$$t^2 \cdot \underbrace{\underline{u}^T \cdot \underline{\underline{M}} \cdot \underline{u}}_a + t \cdot \underbrace{2 \cdot \underline{u}^T \cdot \underline{\underline{M}} \cdot \left(\underline{p} - \underline{\theta}^m \right)}_b + \underbrace{\left(\underline{p} - \underline{\theta}^m \right)^T \underline{\underline{M}} \cdot \left(\underline{p} - \underline{\theta}^m \right)}_c - 1 = 0 \quad (2.19)$$

Deste modo, a Equação resultante (2.19) é uma parábola onde a , b e c são os coeficientes. Note que a reta ortogonal da Equação (2.14) pode cruzar a hiper elipse na Equação (2.11) em dois valores (se houver duas raízes para t), em apenas um valor (se houver apenas uma raiz de t) ou pode não cruzar em nenhum ponto.

No entanto, a situação de interesse é quando a reta cruza a elipse em apenas um ponto, ou seja, tangencia a elipse em um único valor, o que define exatamente o contorno da elipse. Na Figura 4, uma exemplificação de tal condição é representada pela linha contínua que cruza apenas em um ponto do elipsóide resultando, assim, na projeção de uma elipse no plano

paramétricos (θ_1 versus θ_3). Já a linha pontilhada, cruza mais de um ponto, então, não proporciona a projeção do elipsoide no nível de confiança especificado.

Figura 4-Representação do elipsoide (hiper-elipse) de confiança paramétrica e suas projeções elípticas nos planos paramétricos. A linha contínua indica a condição de projeção elíptica satisfeita, enquanto a linha pontilhada indica que tal condição não é respeitada.



Fonte: A autora, 2017.

Para tanto o Δ da equação de Bháskara deve ser nulo, ou seja:

$$b^2 - 4 \cdot a \cdot c = 0 \quad (2.20)$$

Isto estabelece uma equação elíptica envolvendo apenas θ_1, θ_2 . Para ver melhor como esta equação fica, vamos retomar as variáveis originais. Note que a, b, c são escalares que resultaram de operações matriciais. Como $b = 2 \cdot \underline{u}^T \cdot \underline{M} \cdot (\underline{p} - \underline{\theta}^m)$, pode-se escrever b^2 como:

$$b^2 = \left[2 \cdot \underline{u}^T \cdot \underline{M} \cdot (\underline{p} - \underline{\theta}^m) \right]^T \cdot \left[2 \cdot \underline{u}^T \cdot \underline{M} \cdot (\underline{p} - \underline{\theta}^m) \right] \quad (2.21)$$

Pela propriedade da transposta $\left((\underline{A} \cdot \underline{B})^T = \underline{B}^T \underline{A}^T \right)$, a Equação (2.21) é reescrita.

$$b^2 = 4 \cdot (\underline{p} - \underline{\theta}^m)^T \cdot \underline{\underline{M}}^T \underline{u} \cdot \underline{u}^T \cdot \underline{\underline{M}} (\underline{p} - \underline{\theta}^m) \quad (2.22)$$

A Equação (2.20) é reescrita na forma

$$\frac{b^2}{a} - 4 \cdot c = 0 \quad (2.23)$$

Assim, substitui-se a Equação (2.22) e o valor de c na Equação (2.23)

$$(\underline{p} - \underline{\theta}^m)^T \frac{\underline{\underline{M}}^T \cdot \underline{u} \cdot \underline{u}^T \cdot \underline{\underline{M}}}{a} \cdot (\underline{p} - \underline{\theta}^m) - \left((\underline{p} - \underline{\theta}^m)^T \cdot \underline{\underline{M}} \cdot (\underline{p} - \underline{\theta}^m) - 1 \right) = 0 \quad (2.24)$$

Pode-se notar que $(\underline{p} - \underline{\theta}^m)^T$ e $(\underline{p} - \underline{\theta}^m)$ iniciam e encerram as duas expressões.

Assim, as matrizes que estão entre estes termos podem ser somadas, ou seja:

$$(\underline{p} - \underline{\theta}^m)^T \left(\underline{\underline{M}} - \frac{\underline{\underline{M}}^T \cdot \underline{u} \cdot \underline{u}^T \cdot \underline{\underline{M}}}{a} \right) \cdot (\underline{p} - \underline{\theta}^m) = 1 \quad (2.25)$$

Assim, ao estabelecer que $\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{M}} - \frac{\underline{\underline{M}}^T \cdot \underline{u} \cdot \underline{u}^T \cdot \underline{\underline{M}}}{a}$ e substituindo na Equação (2.25)

$$(\underline{p} - \underline{\theta}^m)^T \cdot \underline{\underline{S}} \cdot (\underline{p} - \underline{\theta}^m) = 1 \quad (2.26)$$

Novamente, percebe-se que a Equação (2.26) encontrada também corresponde a uma elipse, no entanto corresponde a elipse projetada da elipse original apenas nas dimensões θ_1 e θ_2 . A projeção resultante desse procedimento com Equação (2.26) apresenta características inerentes as considerações realizadas ao longo da dedução da equação. Assim, pode-se concluir que o modelo avaliado de fato apresenta pequenas valores de variâncias experimentais sendo o modelo linear nos parâmetros ou aproximadamente linear nos parâmetros selecionados.

Na extensão para o caso n-dimensional, deve-se fazer um *loop*, no qual se elimina uma dimensão de cada vez. Neste caso, o vetor \underline{u} deve ser montado com a projeção que se deseja

eliminar. Por exemplo, para uma elipse de 4 dimensões, deseja-se a projeção sobre o plano θ_1, θ_2 , assim deve-se fazer em duas etapas.

Na primeira etapa o vetor $\underline{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ e, assim, eliminamos a dimensão θ_3 , e obtém a

projeção da elipse sobre a base $\theta_1, \theta_2, \theta_4$. Enquanto que na etapa seguinte, o vetor é alterado

sendo $\underline{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ para eliminar a dimensão θ_4 , e obter a projeção da elipse sobre a base θ_1, θ_2 .

Um exemplo para esclarecer a linha e raciocínio deste procedimento será apresentado no APÊNDICE A.

Deste modo, no procedimento de projeção da elipse, a decomposição da matriz de covariância da equação da elipse (Equação (2.11)) não é suficiente para garantir que a região plotada seja uma elipse, assim conforme deduzido anteriormente, se faz necessário chegar a Equação (2.26) que determina a reta que intercepta a hiper elipse em apenas um ponto garantindo que a região plotada seja projeção elíptica.

Então, a partir da equação da elipse projetada, Equação (2.26), a matriz $\underline{\underline{S}}$ também é decomposta onde $\underline{\underline{D_S}}$ e $\underline{\underline{\Lambda_S}}$ representam respectivamente matriz de vetores característicos e matriz diagonal de valores característicos da matriz $\underline{\underline{S}}$.

$$\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{D_S}} \cdot \underline{\underline{\Lambda_S}} \cdot \underline{\underline{D_S}}^T \quad (2.27)$$

$$\underbrace{(\underline{\theta} - \underline{\theta}^m)^T \cdot \underline{\underline{D_S}}}_{\underline{z}^T} \cdot \underline{\underline{\Lambda_S}} \cdot \underbrace{\underline{\underline{D_S}}^T \cdot (\underline{\theta} - \underline{\theta}^m)}_{\underline{z}} = 1 \quad (2.28)$$

Como $\underline{\underline{D_S}}$ é matriz ortogonal, então $\underline{\underline{D_S}}^{-1} = \underline{\underline{D_S}}^T$.

Note que, definindo:

$$\begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \end{bmatrix} = \underline{\underline{D_S}}^T \left(\begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \theta_1^m \\ \theta_2^m \end{bmatrix} \right) \quad (2.29)$$

A Equação (2.29) fica em termos do vetor \underline{z} (eixo característicos que são os eixos da elipse), a equação de uma elipse não inclinada com centro em zero. Assim:

$$\underline{z}^T \cdot \underline{\Lambda}_S \cdot \underline{z} = 1 \quad (2.30)$$

Em seguida, após a determinação da formulação da projeção elíptica, estas são plotadas em sistema cartesiano sendo selecionados parâmetros dois a dois. Nesse sentido, o parâmetro $\underline{\theta}$ será um vetor 2x1. Assim, para ilustrar, digamos que os parâmetros $\underline{\theta} = \begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \end{bmatrix}$ são selecionados, temos que:

$$z_1^2 \cdot \lambda_{1,1} + z_2^2 \cdot \lambda_{2,2} = 1 \quad (2.31)$$

Sendo λ um elemento autovalor da matriz $\underline{\Lambda}_S$. Agora, o procedimento de plotar a projeção da elipse não é complicado. A etapa seguinte consiste em evidenciar um dos eixos característicos e calcular o outro correspondente. Por exemplo:

$$z_2 = \pm \sqrt{\frac{1 - z_1^2 \cdot \lambda_{1,1}}{\lambda_{2,2}}} \quad (2.32)$$

Conseqüentemente, delimitando a faixa de valores admissível do eixo característico, vários pontos são avaliados no intervalo $z_1 \in \left\{ -\sqrt{\frac{1}{\lambda_{1,1}}}, +\sqrt{\frac{1}{\lambda_{1,1}}} \right\}$. Assim, tomando o sinal + da Equação (2.32), montamos metade da elipse e utilizando o sinal oposto (-) da Equação (2.32), montamos a outra parte da elipse.

De forma resumida, a etapa de projeção da elipse consiste em decompor a matriz \underline{S} , Equação (2.26), em valores e vetores característicos a partir da Equação (2.27). Vale ressaltar que no caso n-dimensional (mais de dois parâmetros selecionáveis), deve-se fazer um *loop*, no qual se elimina uma dimensão de cada vez até que hajam duas dimensões, já que a projeção é no plano.

Assim, como exemplificado anteriormente, estabelece-se um dos eixos característicos em função do outro eixo (Equação (2.32)) e, então, se atribui valores admissíveis dos eixos

característicos remanescentes. Os valores são atribuídos respeitando o intervalo de valores admissíveis do eixo característico que é obtido ao se zerar cada eixo por vez de acordo com Equação (2.31). Em seguida, com os valores atribuídos aos eixos são substituídos na Equação (2.32).

Com a determinação dos valores dos eixos característicos, cada par (z_1, z_2) pertencente à elipse corresponde a um ponto nos parâmetros originais, que podem ser recuperados ao se reescrever a Equação (2.29) como:

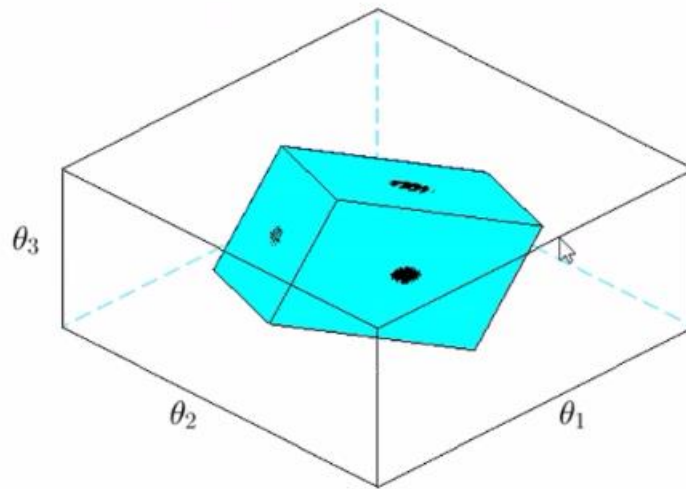
$$\begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^m \\ \theta_2^m \end{bmatrix} + \underline{\underline{D_S}}^T \begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

Com a formação da elipse da região de confiança paramétrico plano, construída pela aproximação linear nos parâmetros como apresentado na Figura 4, assim a etapa seguinte é iniciada.

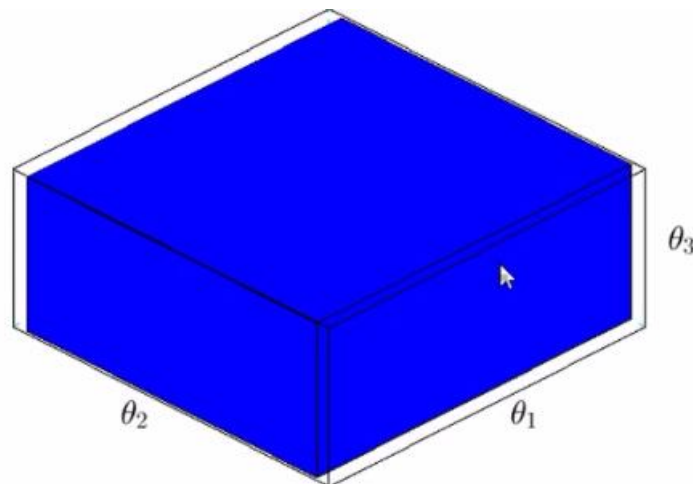
A etapa posterior consiste na população da região de confiança que é realizada em duas fases: (i) diversos valores de parâmetros que pertencem ao "hiper-cubo" circunscrito a hiper-elipse são arbitrados e avaliados em seguida de acordo com a condição da Equação (1.118) e (ii) a região de busca de pontos que satisfaçam a Equação (1.118) é aumentada, ou seja, novos valores de parâmetros arbitrados são admitidos dentro de um "hiper-cubo" estendido visando captar pontos fora da hiper-elipse.

Em seguida, esse conjunto de pontos são avaliados pela Equação (1.118). A Figura 11 apresenta o esquema das fases do procedimento de população da RC. Deste modo, vale frisar que nas avaliações com a Equação (1.118), os pontos avaliados, parâmetros, são armazenados e plotados.

Figura 5-Esquema que representa as fases do procedimento de população da RC .



(a) Representação tridimensional da primeira fase do procedimento de população da RC

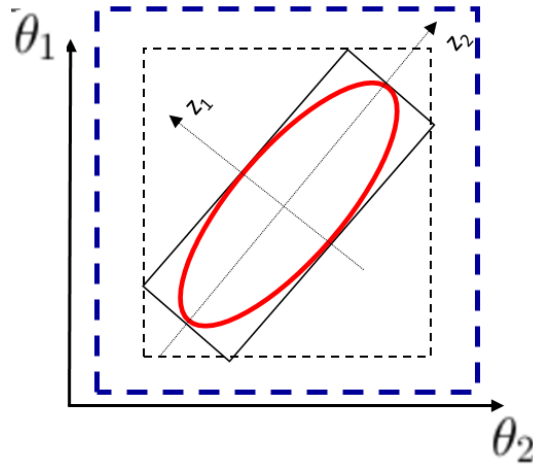


(b) Representação tridimensional da segunda fase do procedimento de população da RC

Fonte: O autor, 2017.

Para melhor entendimento da segunda etapa do procedimento de população da RC, uma RC elíptica é definida (análise bidimensional). Assim, a primeira fase desta etapa é ilustrada na Figura 10 onde há avaliação de um conjunto de pontos paramétricos dentro do retângulo (linha contínua) que circunscreve a elipse já que se considera a premissa de que esta região será bem populada. Já a segunda fase, avalia um segundo conjunto de pontos paramétricos pertencentes ao retângulo estendido, representado pela linha tracejada e em negrito (maior retângulo).

Figura 6-Representação da RC paramétrica elíptica projetada no plano θ_1 e θ_2 com seus eixos característicos (z_1 e z_2) onde o retângulo circunscrito a elipse ilustra a primeira fase do procedimento de população da RC e o retângulo tracejado em negrito indica o retângulo estendido que se baseia no retângulo tracejado interno.



Fonte: O autor, 2017.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo de Caso

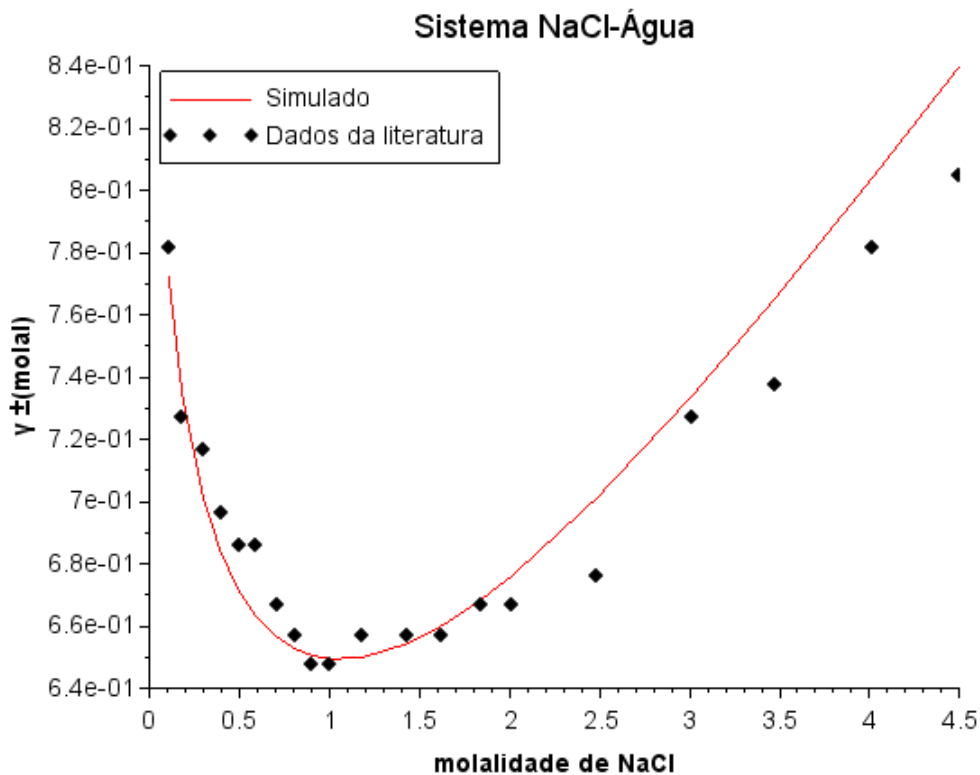
Nesta etapa serão apresentados os resultados associados à implementação e validação dos modelos termodinâmicos, juntamente com discussões acerca de valores dos parâmetros e adequabilidade do modelo a dados experimentais reportados na literatura.

3.1.1 Sistemas com apenas um sal e solvente

Os resultados da simulação a partir do modelo termodinâmico e-NRTL e o e-NRTL refinado dos estudos de caso 1, 2 e 3 estão apresentados nas Figura 7, Figura 8, Figura 9 e Figura 10. As figuras apresentam o comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico à medida que a molalidade do sal varia. Tanto os coeficientes de atividade obtidos experimentalmente (dados da literatura) quanto os simulados no presente trabalho são plotados. Os coeficiente de atividade obtido experimentalmente é identificado por pontos, enquanto os simulados no presente trabalho são representados com as curvas.

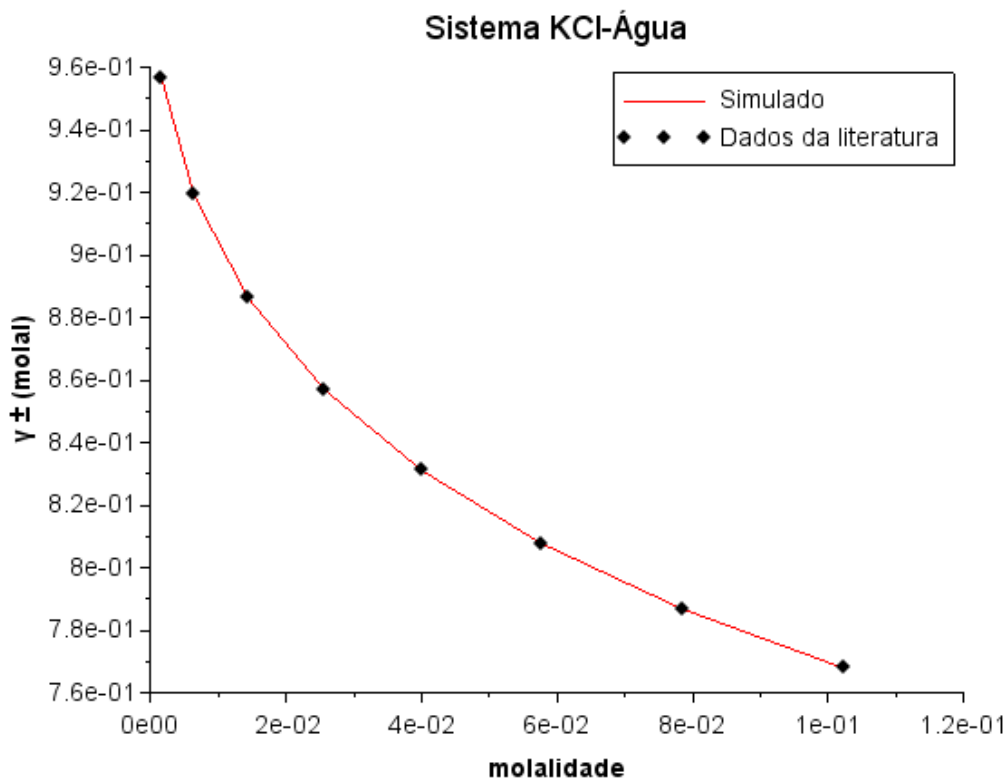
O sistema aquoso eletrolítico com um sal é simulado com ambos modelos termodinâmicos, contudo os resultados utilizando os modelos são exatamente os mesmos. Desta forma, as Figura 7, Figura 8, Figura 9 e Figura 10 correspondem a resultados do modelo e-NRTL e o e-NRTL refinado.

Figura 7- Comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico com a molalidade do sal a temperatura de 298,15 K do sistema eletrolítico NaCl-H₂O .Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959) e o simulado é obtido neste trabalho.



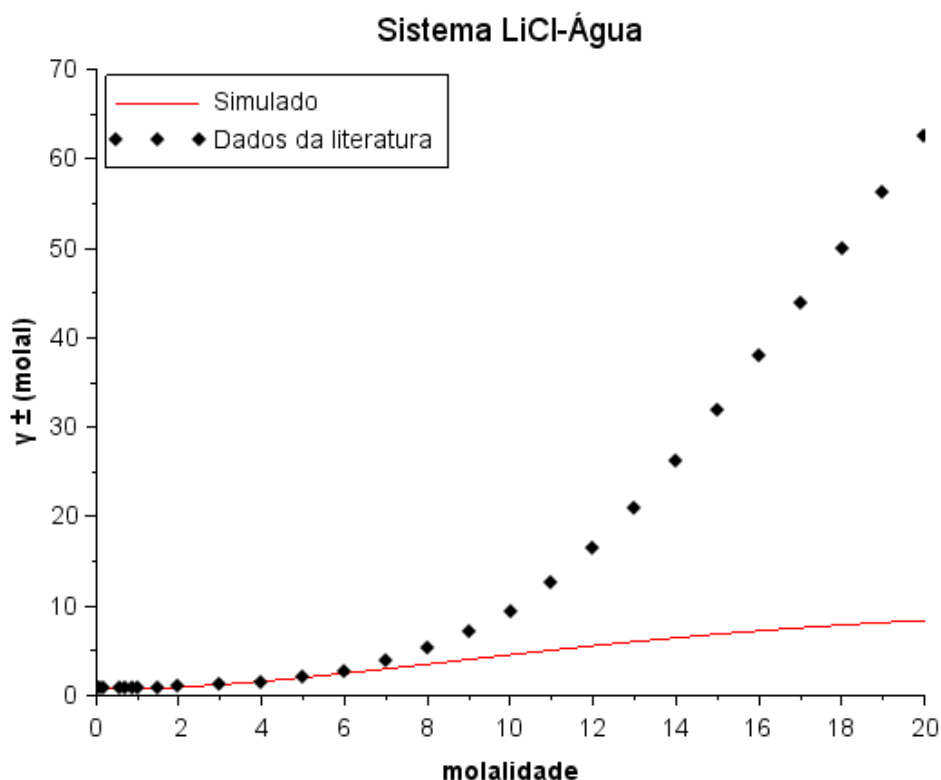
Fonte: A autora, 2017.

Figura 8- Comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico com a molalidade do sal a temperatura de 298,15 K do sistema eletrolítico KCl-H₂O .Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959) e o simulado é obtido neste trabalho.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 9- Comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico com a molalidade do sal a temperatura de 298,15 K do sistema eletrolítico LiCl-H₂O .Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Mussini, Mussini e Sala (2000) e o simulado é obtido neste trabalho.



Fonte: A autora, 2017.

Observando as figuras, todos apresentaram comportamento similar aos dos dados experimentais exceto na Figura 9, sistema aquoso com cloreto de lítio, que apresenta uma grande discrepância em altas concentrações. A partir de 6 molal de LiCl, ambos modelos termodinâmicos não representam adequadamente o comportamento do sistema.

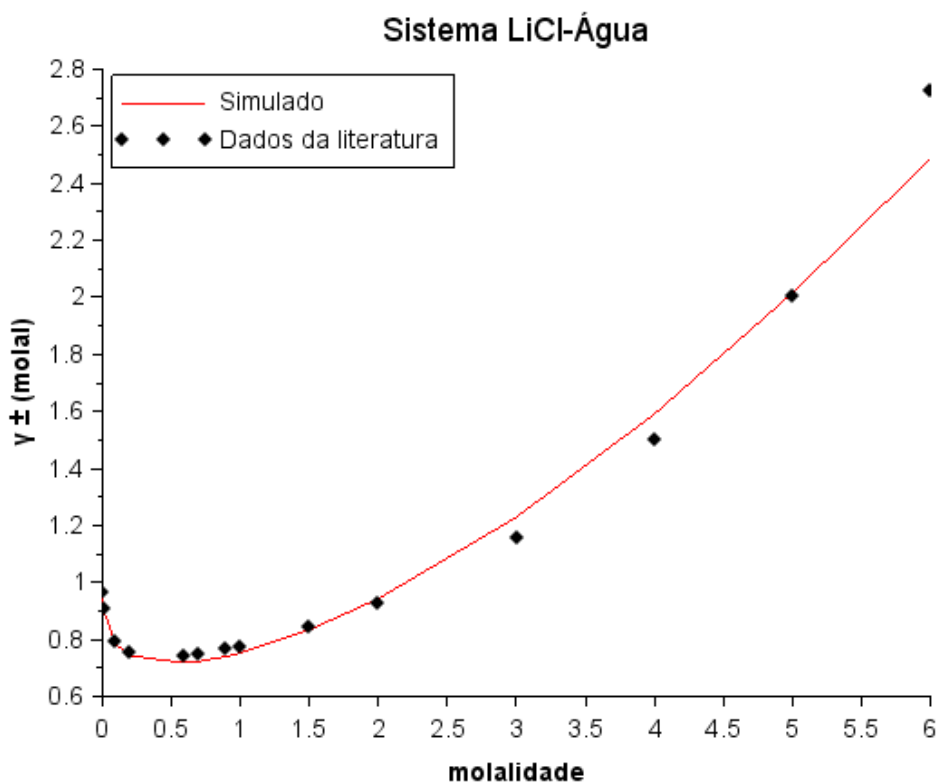
Robinson e Stokes (1959) e Conway (1983) afirmam que uma modelagem termodinamicamente rigorosa de soluções eletrolítica requer a contabilização da hidratação e/ou dissociação parcial além das interações entre os íons.

Portanto, Chen, Mathias e Orbey (1999) sugerem a utilização da equação de Robinson e Stokes (1959) que relaciona o coeficiente de atividade molal médio e o coeficiente de atividade racional ou coeficiente de atividade médio baseado na fração molar verdadeira em solução hidratada.

A consideração da hidratação no modelo não só dá um ajuste excelente para os dados de coeficiente de atividade média até 6 molal, mas também dá previsões precisas muito além dessa concentração. Além disso, os autores afirmam que a hipótese de hidratação é considerável para os eletrólitos contendo íons como lítio, magnésio, cálcio, cobalto e zinco.

No entanto, em muitas aplicações práticas (como em sistemas de absorção), os modelos termodinâmicos não apresentam elevadas concentrações de eletrólitos. Assim, na Figura 10, o estudo de caso 3 é representado até 6 molal de sal.

Figura 10- Comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico com a molalidade do sal até 6 molal a temperatura de 298,15 K do sistema eletrolítico LiCl-H₂O. Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Mussini, Mussini e Sala (2000) e o simulado é obtido neste trabalho.



Fonte: A autora, 2017.

Os valores de desvio padrão amostral dos sistemas eletrolíticos aquoso de apenas um sal estão listados na Tabela 8. Observa-se na Tabela 8 que os valores da dispersão dos dados de coeficiente de atividade em relação à média apresentam a mesma ordem de grandeza, exceto o sistema LiCl-H₂O que avalia altas concentrações de até 20 molal de sal. Logo, tal observação se limita a sistemas aquoso eletrolítico com concentrações baixas a moderadas.

Tabela 8- Desvio Padrão de sistema eletrolítico aquoso simulado neste trabalho e dos dados da literatura obtidos experimentalmente.

Sistema Eletrolítico	Desvio Padrão Simulado	Desvio Padrão da Literatura
NaCl – H ₂ O	0,057	0,048
KCl – H ₂ O	0,066	0,066
LiCl – H ₂ O	2,824	19,229
LiCl – H ₂ O ^a	0,551	0,585

^a Sistema com concentrações baixas (até 6 molal).

Fonte: A autora, 2017.

Por outro lado, a Tabela 9 apresenta a diferença entre valores experimentais e preditos do coeficiente de atividade, ou seja, valores do erro amostral dos estudos de caso: NaCl-H₂O, KCl-H₂O e o sistema de LiCl-H₂O que apresenta erros amostrais até 12 molal na tabela.

Tabela 9- Erro amostral do coeficiente de atividade e a molalidade do saldos sistemas NaCl-H₂O, KCl-H₂O e sistema LiCl-H₂O com baixas a moderada concentração.

Molalidade NaCl	NaCl-H ₂ O	Molalidade KCl	KCl-H ₂ O	Molalidade LiCl	LiCl – H ₂ O ^a
0,103	0,012	0,001600	0,000182	0,001	0,071
0,176	0,011	0,006400	0,000175	0,010	0,202
0,294	0,022	0,014400	0,000012	0,100	0,482
0,397	0,019	0,025600	0,000003	0,200	0,576
0,500	0,023	0,040000	0,000173	0,600	0,630
0,588	0,034	0,057600	0,000013	0,700	0,615
0,706	0,015	0,078400	0,000124	0,900	0,568
0,809	0,007	0,102400	0,000156	1,000	0,539
0,897	0,005			1,500	0,356
1,000	0,003			2,000	0,138
1,177	0,011			3,000	0,061
1,427	0,004			4,000	0,060
1,618	0,005			5,000	0,008
1,838	0,003			6,000	0,091
2,015	0,015			7,000	0,227
2,485	0,036			8,000	0,389
3,015	0,010			9,000	0,564
3,471	0,036			10,000	0,721
4,015	0,028			11,000	0,904
4,500	0,043			12,000	1,081

Fonte: A autora, 2017.

3.1.2 Sistema com múltiplos eletrólitos (NaCl-KCl-H₂O)

No trabalho de Chen e Evans (1986), o efeito do parâmetro binário de energia par iônico-par iônico no coeficiente de atividade é avaliado ao se estabelecer três valores diferentes. Assim, a avaliação do efeito do parâmetro binário de interação entre eletrólitos foi realizada no mesmo sistema eletrolítico, NaCl-KCl-H₂O, com molalidade total constante igual a 4 molal variando-se a fração molar isenta de solvente (x'_{KCl}).

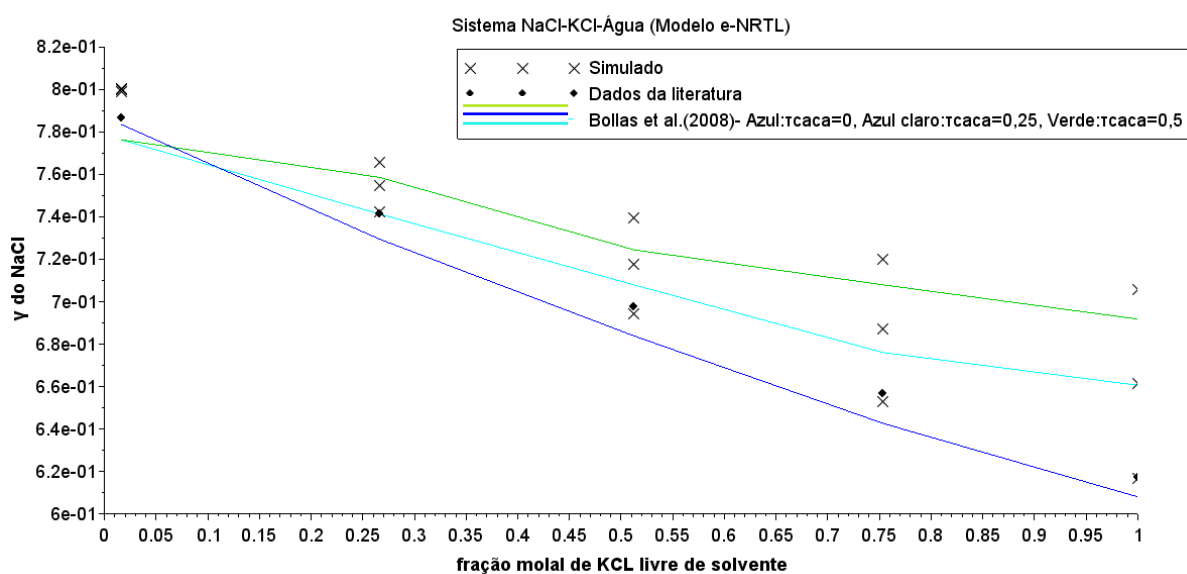
Bollas, Chen e Barton (2008) utilizam os mesmos modelos termodinâmicos (e-NRTL e e-NRTL refinado) no sistema multieletrólito NaCl-KCl-H₂O e simula com diferentes valores de $\tau_{NaCl,KCl}$ sendo $\tau_{NaCl,KCl} = 0$, $\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$ e $\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$. Deste modo, este trabalho realiza o mesmo procedimento comparando os valores obtidos neste trabalho com os obtidos no trabalho de Bollas, Chen e Barton (2008) que é representado por linhas contínuas sendo a curva azul quando se utiliza $\tau_{NaCl,KCl} = 0$, a curva azul claro com $\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$ e a curva verde quando se utiliza o parâmetro binário $\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$.

Na Figura 11 a Figura 14, os pontos experimentais obtidos na literatura por Robinson e Stokes (1959) são plotados sendo identificado por pontos pretos, enquanto que na simulação deste trabalho os valores correspondentes destes pontos são representados por um X.

Além disso, os resultados disponibilizados por Bollas, Chen e Barton (2008) são apresentados em gráficos do logaritmo do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do eletrólito pela fração molal do KCl livre de solvente (x'_{KCl}). Assim, optou-se por manter a mesma escala gráfica para facilitar a comparação com o trabalho de Bollas, Chen e Barton (2008). Ressaltando que esta fração molal livre de solvente deste sistema é obtida pela expressão: $x'_{KCl} = \frac{m_{KCl}}{(m_{KCl} + m_{NaCl})}$ e que o sistema é obtido com molalidade total constante de sal é de 4 molal.

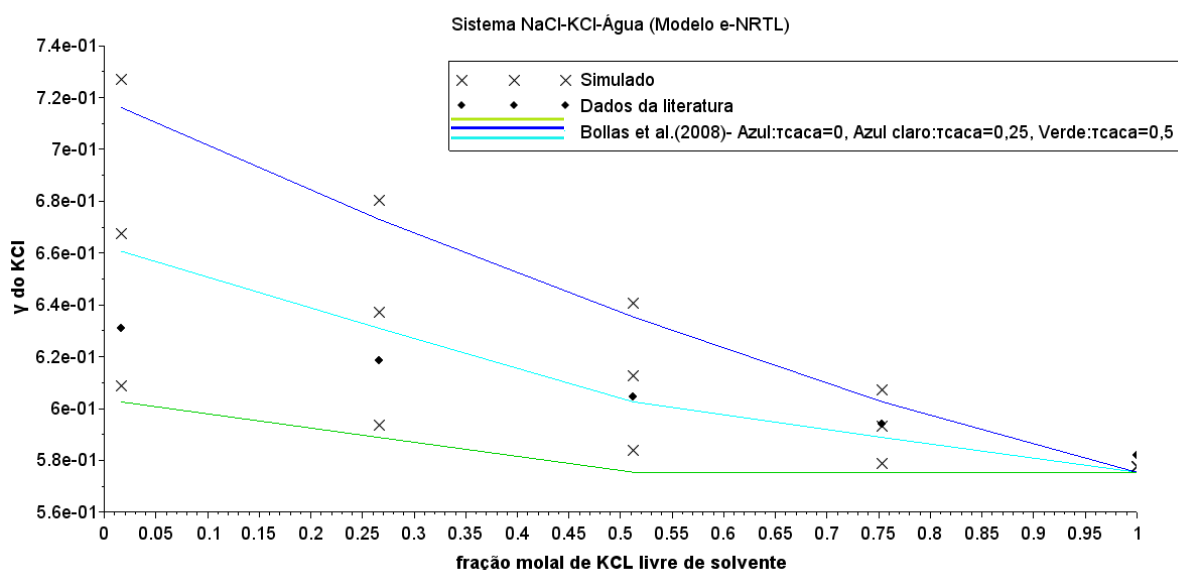
Os resultados da simulação com o modelo e-NRTL são indicados a Figura 11 e Figura 12, mas a Figura 11 relaciona os resultados do logaritmo do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do NaCl ($\ln(\gamma_{\pm}^*)$) com fração molal do KCl livre de solvente (x'_{KCl}) e a Figura 12 com logaritmo do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do KCl ($\log(\gamma_{\pm}^*)$) com fração molal do KCl livre de solvente (x'_{KCl}). Já a simulação utilizando o e-NRTL refinado, são indicados na Figura 13 e Figura 14 onde se relaciona, respectivamente, logaritmo do coeficiente de atividade médio molal assimétrico ($\log(\gamma_{\pm}^*)$) do NaCl e do KCl com a fração molal do KCl livre de solvente (x'_{KCl}).

Figura 11- Comportamento do logaritmo do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do NaCl com a fração molal de KCl livre de solvente do sistema eletrolítico NaCl-KCl-H₂O a temperatura de 298,15 K utilizando o modelo e-NRTL com diferentes valores do $\tau_{NaCl,KCl}$ sendo $\tau_{NaCl,KCl} = 0$ (curva azul), $\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$ (curva azul claro) e $\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$ (curva verde). Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959), o simulado é obtido neste trabalho e também comparado com a simulação de Bollas, Chen e Barton (2008).



Fonte: A autora, 2017.

Figura 12- Comportamento do logaritmo do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do KCl com a fração molal de KCl livre de solvente do sistema eletrolítico NaCl-KCl-H₂O a temperatura de 298,15 K utilizando o modelo e-NRTL com diferentes valores do $\tau_{NaCl,KCl}$ sendo $\tau_{NaCl,KCl} = 0$ (curva azul), $\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$ (curva azul claro) e $\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$ (curva verde). Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959), o simulado é obtido neste trabalho e também comparado com a simulação de Bollas, Chen e Barton (2008).

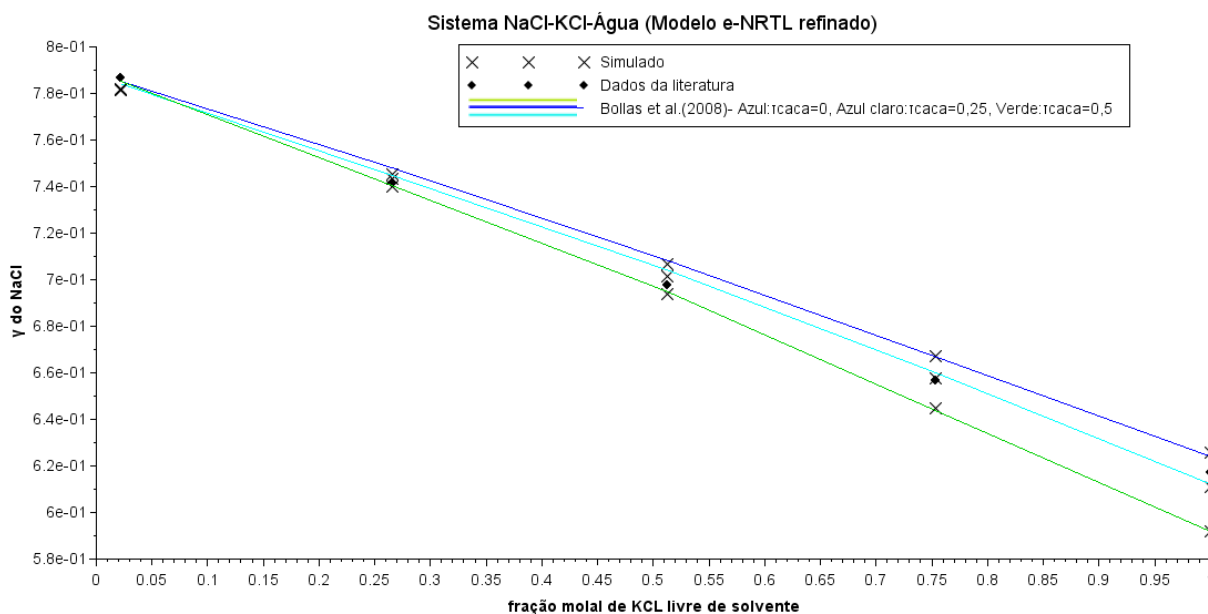


Fonte: A autora, 2017.

Além disso, comparando-se os resultados das Figura 11 e Figura 12 realmente nota-se uma grande dependência do sistema com os parâmetros de energia binários de par iônico -par iônico, ou seja, eles apresentam um efeito significativo na não idealidade do sistema. Nesse sentido, a análise de sensibilidade será uma boa ferramenta para confirmar tal constatação já que sendo o parâmetro identificável apresentará sensibilidade significativa à predição (de acordo com os experimentos disponíveis para a estimação).

Chen e Evans (1986) ainda destacam que as curvas são quase lineares e a predição do modelo se assemelha à da regra de Harned que estabelece que o logaritmo do coeficiente de atividade médio iônico de um eletrólito numa mistura de molalidade total constante é diretamente proporcional à molalidade do outro eletrólito.

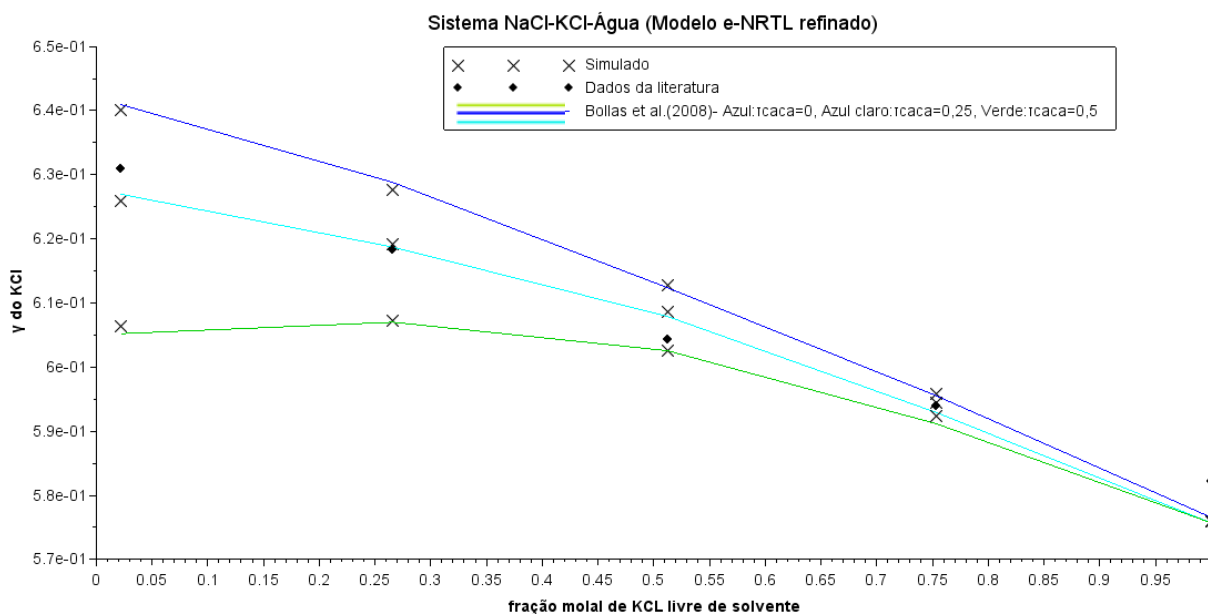
Figura 13- Comportamento do logaritmo do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do NaCl com a fração molal de KCl livre de solvente do sistema eletrolítico NaCl-KCl-H₂O a temperatura de 298,15 K utilizando o modelo e-NRTL refinado com diferentes valores do $\tau_{NaCl,KCl}$ sendo $\tau_{NaCl,KCl} = 0$ (curva azul), $\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$ (curva azul claro) e $\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$ (curva verde). Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959), o simulado é obtido neste trabalho e também comparado com a simulação de Bollas, Chen e Barton (2008).



Fonte: A autora, 2017.

Ao se utilizar o modelo e-NRTL refinado (Figura 13 e Figura 14), verifica-se a existência de modificação no comportamento das curvas já que apresentam curvatura mais acentuada. Outro ponto importante é a redução do efeito dos parâmetros de energia binários de par iônico-par iônico ao utilizar o modelo e-NRTL refinado, já que as curvas estão mais agrupadas nos gráficos. Deste modo, pequenas variações no valor deste parâmetro não proporcionarão variações tão significativas no valor do coeficiente de atividade médio molal com e-NRTL refinado quanto com o modelo e-NRTL. Novamente, o questionamento quanto a importância do efeito do parâmetro no modelo é abordado e será mais investigado na análise de sensibilidade paramétrica.

Figura 14- Comportamento do logaritmo do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do KCl com a fração molal de KCl livre de solvente do sistema eletrolítico NaCl-KCl-H₂O a temperatura de 298,15 K utilizando o modelo e-NRTL refinado com diferentes valores do $\tau_{NaCl,KCl}$ sendo $\tau_{NaCl,KCl} = 0$ (curva azul), $\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$ (curva azul claro) e $\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$ (curva verde). Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959), o simulado é obtido neste trabalho e também comparado com a simulação de Bollas, Chen e Barton (2008).



Fonte: A autora, 2017.

Comparando-se a Figura 11 e Figura 12, simulados com o modelo e-NRTL, com a Figura 13 e Figura 14, simulados com o modelo e-NRTL refinado, pode-se perceber que o comportamento das curvas é modificado. Inclusive, nota-se uma mudança na concavidade das curvas. Assim, além do modelo e-NRTL apresentar uma curva mais próxima dos dados experimentais, o modelo pode influenciar no comportamento da curva.

Além disso, a comparação entre as simulações com o modelo e-NRTL e e-NRTL refinado mostra que a nova formulação de coeficiente de atividade proporciona uma capacidade de extrapolação mais confiável para a mistura dos eletrólitos, enquanto ambos os modelos seguem largamente o princípio básico da regra de Harned (BOLLAS, CHEN e BARTON, 2008).

Com os resultados disponibilizados nas Figura 11 a Figura 14, a comparação entre os resultados da simulação deste trabalho com o de Bollas, Chen e Barton (2008) é apresentada através do erro amostral, ou seja, diferença entre os coeficientes de atividades de ambas

simulações (do presente trabalho e de Bollas, Chen e Barton (2008). A diferença entre as simulações deste trabalho e a de Bollas, Chen e Barton (2008) não chega a 3 % de acordo com a Tabela 10, então, pode-se validar a implementação de ambos os modelos.

Tabela 10 - Valor absoluto da diferença entre simulação deste trabalho com a simulação de Bollas, Chen e Barton (2008).

Molalidade		Erro Amostral absoluto (Modelo e-NRTL)					
		$\tau_{NaCl,KCl} = 0$		$\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$		$\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$	
NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl
3,910	0,090	0,0155	0,0110	0,0234	0,0067	0,0241	0,0062
2,935	1,065	0,0129	0,0076	0,0134	0,0062	0,0073	0,0049
1,950	2,050	0,0102	0,0055	0,0096	0,0102	0,0149	0,0085
0,985	3,015	0,0104	0,0047	0,0110	0,0045	0,0119	0,0033
0,000	4,000	0,0088	0,0023	0,0009	0,0023	0,0141	0,0023

Molalidade		Erro Amostral absoluto (Modelo e-NRTL refinado)					
NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl
3,910	0,090	0,00347	0,00093	0,00244	0,00109	0,00378	0,00108
2,935	1,065	0,00270	0,00109	0,00144	0,00047	0,00028	0,00023
1,950	2,050	0,00172	0,00042	0,00279	0,00070	0,00117	0,00003
0,985	3,015	0,00034	0,00025	0,00221	0,00149	0,00100	0,00118
0,000	4,000	0,00159	0,00059	0,00110	0,00025	0,00008	0,00025

Fonte: A autora, 2017.

Adicionalmente, a Tabela 11 apresenta o erro amostral absoluto entre a simulação realizada com os dados experimentais de Robinson e Stokes (1959) e a Tabela 12 apresenta o desvio padrão do sistema NaCl-KCl-H₂O avaliando os coeficientes de atividade simulados neste trabalho assim como os dados experimentais da literatura.

Tabela 11 - Erro amostral absoluto do sistema multieletrólito entre a simulação deste trabalho com dados experimentais de Robinson e Stokes (1959).

Molalidade		Erro Amostral absoluto (Modelo e-NRTL)					
		$\tau_{NaCl,KCl} = 0$		$\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$		$\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$	
NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl
3,910	0,090	0,0125	0,0962	0,0133	0,0365	0,0140	0,0222
2,935	1,065	0,0011	0,0622	0,0134	0,0188	0,0245	0,0246
1,950	2,050	0,0037	0,0365	0,0197	0,0084	0,0415	0,0204
0,985	3,015	0,0038	0,0133	0,0302	0,0006	0,0629	0,0152
0,000	4,000	0,0006	0,0043	0,0441	0,0043	0,0884	0,0043

Molalidade		Erro Amostral absoluto (Modelo e-NRTL refinado)					
NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl
3,910	0,090	0,0048	0,0090	0,0049	0,0051	0,0051	0,0247
2,935	1,065	0,0039	0,0093	0,0018	0,0008	0,0014	0,0111
1,950	2,050	0,0087	0,0085	0,0035	0,0043	0,0041	0,0017
0,985	3,015	0,0103	0,0018	0,0009	0,0004	0,0121	0,0016
0,000	4,000	0,0083	0,0061	0,0062	0,0061	0,0255	0,0061

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 12- Desvio Padrão do sistema multieletrólito NaCl-KCl-H₂O com os dados simulados neste trabalho e os dados da literatura obtidos experimentalmente por Robinson e Stokes (1959).

Desvio Padrão (Modelo e-NRTL)				
	Literatura	$\tau_{NaCl,KCl} = 0$	$\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$	$\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$
NaCl	0,067	0,0719	0,0547	0,0377
KCl	0,019	0,0591	0,0356	0,0129

Desvio Padrão (Modelo e-NRTL refinado)				
	Literatura	$\tau_{NaCl,KCl} = 0$	$\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$	$\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$
NaCl	0,067	0,0616	0,0673	0,0750
KCl	0,019	0,0254	0,0200	0,0131

Fonte: A autora, 2017.

Como mencionado anteriormente, o sistema multieletrólito é avaliado neste trabalho e comparado com a simulação do trabalho de Bolla, Chen e Barton (2008), isto posto, constata-se a presença de desvios entre as simulações que utilizam os mesmos modelos termodinâmicos. A presença desse desvio pode ser ocasionada por diferenças sutis nos valores de dados característicos do sistema como constante dielétrica e densidade do meio que podem diferir nas

casas decimais, assim, como o modelo envolve o uso de exponencial, essa diferença pode existir sendo contabilizada acumulativamente.

Além disso, os valores de simulação de Bollas, Chen e Barton (2008) foram obtidos a partir do gráfico disponibilizado pelo autor, assim, erros podem surgir nesta etapa. Apesar de constatação de desvio entre as simulações do mesmo sistema a temperatura de 298,15 K com os mesmos parâmetros termodinâmicos, estes são desprezíveis. Além disso, de acordo com a Tabela 12, os valores de dispersão são similares, portanto se pode validar ambos os modelos.

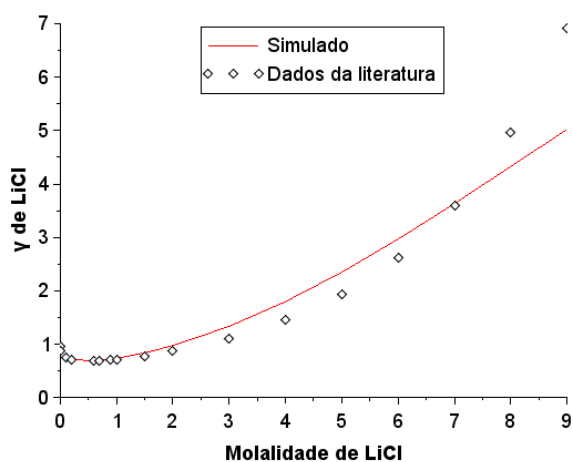
Bollas, Chen e Barton (2008) constata que a mudança do modelo e-NRTL refinado apenas é observado em sistemas multieletrólito. Por isso, apenas os resultados de estudo de caso os quais diferem do multieletrólito são apresentados com os resultados do modelo e-NRTL apesar da simulação ser realizada com o e-NRTL refinado resultando nos mesmos valores de coeficiente de atividade obtido com o e-NRTL.

3.1.3 Sistema com múltiplos solventes (LiCl-CH₃OH-H₂O)

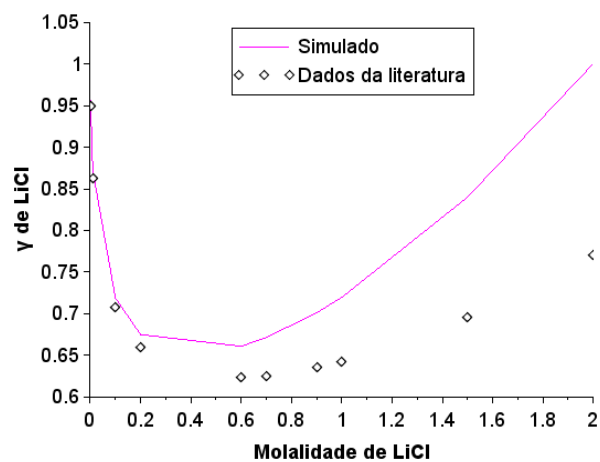
As simulações do sistema LiCl-CH₃OH-H₂O são abordadas em três diferentes concentrações de solvente não aquoso: 20%, 40% e 80% de metanol sendo indicado na Figura 16 utilizando o modelo e-NRTL e e-NRTL refinado. Na Figura 16, plota-se o coeficiente de atividade médio molal assimétrico do eletrólito com a molalidade do eletrólito LiCl onde a curva contínua indica a simulação obtida neste trabalho enquanto que os pontos pretos são valores experimentais disponibilizado por Mussini, Mussini e Sala (2000) que não são os dados usados para a estimação dos parâmetros.

Na Figura 15, o sistema de solvente misto com 80% de metanol é apresentado na simulação deste trabalho por uma curva contínua azul, o sistema com 40% de metanol é indicado por curva contínua rosa e o sistema eletrólito com 20% de metanol é representado pela curva contínua vermelha. Primeiramente, os resultados obtidos com o modelo termodinâmico e-NRTL refinado coincide com os resultados de coeficiente de atividade utilizando o modelo e-NRTL.

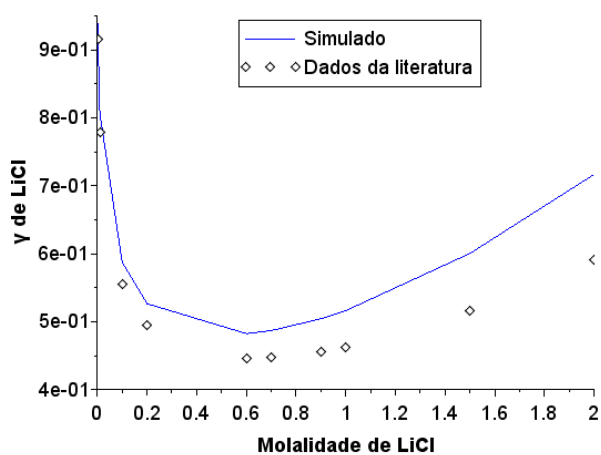
Figura 15- Comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do LiCl com a molalidade do LiCl no sistema eletrolítico LiCl-CH₃OH-H₂O a temperatura de 298 K e com 20% (curva vermelha), 40% (curva rosa) e 80% (curva azul) de CH₃OH. Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Mussini, Mussini e Sala (2000) e o simulado é obtido neste trabalho.



(a) Sistema eletrolítico LiCl-CH₃OH-H₂O com 20% de metanol



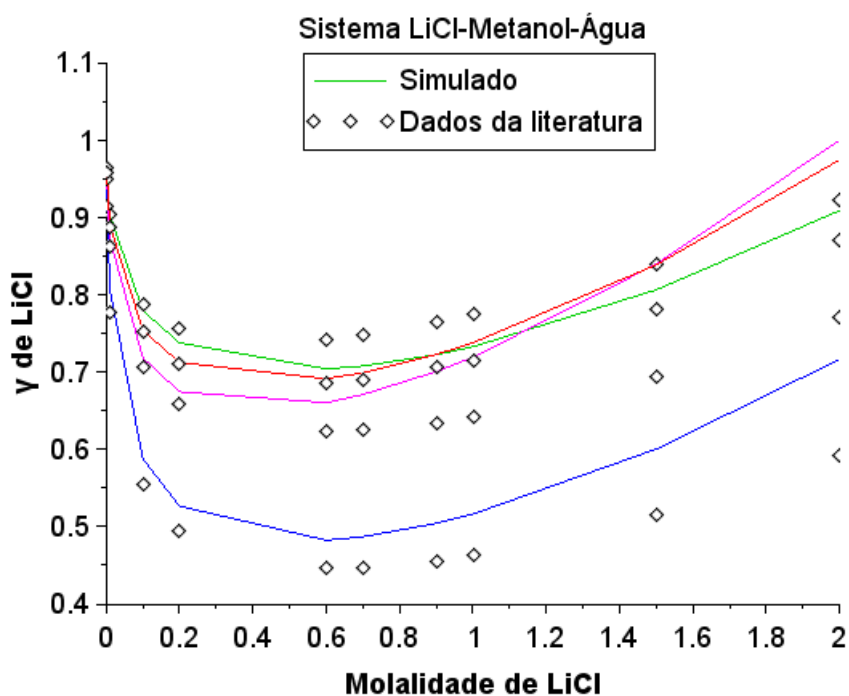
(b) Sistema eletrolítico LiCl-CH₃OH-H₂O com 40% de metanol



(c) Sistema eletrolítico LiCl-CH₃OH-H₂O com 80% de metanol

Fonte: A autora, 2017.

Figura 16- Comportamento do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do LiCl com a molalidade do LiCl no sistema eletrolítico LiCl-CH₃OH-H₂O a temperatura de 298 K e com 0% (curva verde), 20% (curva vermelha), 40% (curva rosa) e 80% (curva azul) de CH₃OH. Os dados da literatura correspondem aos obtidos experimentalmente por Mussini, Mussini e Sala (2000) e o simulado é obtido neste trabalho.



Com a finalidade de facilitar a comparação entre a simulação deste sistema, Figura 15, com o obtido no sistema de apenas um eletrólito em solução aquosa (LiCl-H₂O) da Figura 10, apresenta-se a Figura 16 que compila os resultados. Ao se comparar os resultados da Figura 16, nota-se claramente que os dados experimentais (literatura) do coeficiente de atividade molal médio do LiCl em sistema de solvente misto é menor do que o coeficiente de atividade em sistema eletrolítico aquoso LiCl-H₂O e as simulações correspondem adequadamente a este comportamento até a faixa de 1 molal de LiCl

Na Figura 16 que apresenta os coeficientes de atividade do sistema eletrolítico com solvente misto em diferentes proporções de solvente não aquoso (20%, 40% e 80% metanol), percebe-se que o comportamento do coeficiente de atividade é influenciado pela proporção de solvente. À medida que a concentração de solvente não aquoso aumenta, maior o efeito de sua presença é sentido pelo sistema. Desta maneira, as curvas gráficas do sistema aquoso eletrolítico com alta concentração de metanol permanece abaixo das curvas com menor quantidade do

solvente não aquoso. A curva correspondente ao sistema com 80% de metanol está abaixo da curva de 40% e , conseqüentemente, da curva de 20%.

Portanto, evidencia a diminuição do coeficiente de atividade molal médio de LiCl com a redução da constante dielétrica estática do solvente misturado. Hernandez *et al.* (2008) indica a possibilidade da a tendência das curvas características do sistema eletrolítico com solvente misto estar relacionada com as interações de curto alcance eletrólito-solvente ($\tau_{ca,m}$). Além disso, o erro absoluto, isto é, diferença entre os coeficientes de atividades deste trabalho e dos obtidos experimentalmente disponibilizado na literatura (dados da literatura) por Mussini, Mussini e Sala (2000) e o desvio padrão, indicados respectivamente na Tabela 13 e Tabela 14, avaliam os coeficientes de atividade simulados neste trabalho assim como os dados experimentais da literatura.

Tabela 13- Relação do desvio padrão no sistema LiCl-CH₃OH-H₂O com os dados simulados neste trabalho e os dados da literatura obtidos experimentalmente por Mussini, Mussini e Sala (2000).

Sistema LiCl – CH ₃ OH – H ₂ O	Dados da literatura	Modelo e-NRTL e e-NRTL
		refinado Simulado
Metanol 20%	1,790	1,417
Metanol 40%	0,112	0,126
Metanol 80%	0,159	0,155

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 14- Diferença entre valores experimentais e preditos (erro amostral absoluto) para sistema LiCl-CH₃OH-H₂O com os modelos termodinâmicos simulados neste trabalho e dados da literatura obtidos experimentalmente por Mussini, Mussini e Sala (2000).

Molalidade LiCl	80% metanol	Molalidade LiCl	40% metanol	Molalidade LiCl	20% metanol
0,001	0,024	0,001	0,007	0,001	0,003
0,010	0,029	0,010	0,009	0,010	0,002
0,100	0,033	0,100	0,012	0,100	0,001
0,200	0,032	0,200	0,015	0,200	0,001
0,600	0,037	0,600	0,038	0,600	0,005
0,700	0,040	0,700	0,046	0,700	0,008
0,900	0,048	0,900	0,066	0,900	0,017
1,000	0,053	1,000	0,077	1,000	0,022
1,500	0,085	1,500	0,145	1,500	0,057
2,000	0,125	2,000	0,230	2,000	0,104
				3,000	0,222
				4,000	0,341
				5,000	0,406
				6,000	0,342
				7,000	0,044
				8,000	0,634
				9,000	1,895

Fonte: A autora, 2017.

Observando os dados da Tabela 14, pode-se concluir que sistemas com fração molar de 40% e 80% de metanol apresentaram valores maiores do erro preditivo quando comparado com o sistema de 20% de metanol. Nesse sentido, o modelo apresenta maiores desvios na previsão do comportamento do coeficiente de atividade quando o sistema é submetido a quantidade de solvente não aquoso elevada. Como mencionado anteriormente, Hernandez *et al.* (2008) atribui tal desvio a contribuição de curto alcance do modelo termodinâmico .

3.1.4 Intervalo de confiança para a variância

A determinação do intervalo de confiança conforme a Equação (1.125) depende dos valores da distribuição de Fisher e seus respectivos valores críticos que dependem do grau de

liberdade da amostra experimental e do preditivo. O grau de liberdade é obtido pela subtração do número de experimentos e o número de parâmetros que utilizam o conjunto experimental.

A partir dos dados experimentais em que os parâmetros foram estimados, alguns valores foram selecionados para a simulação do estudo de caso e na determinação do intervalo de confiança. Vale ressaltar que na estimação de parâmetros dos sistemas de eletrólito de apenas um eletrólito, os autores consideram apenas dois parâmetros estimáveis ao passo que especificam os valores dos coeficientes de não-aleatoriedade. Já no caso do sistema multieletrólito, os autores especificam o parâmetro binário de interação entre sais ($\tau_{NaCl,KCl} = 0$, $\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$ e $\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$), reduzindo assim o número de parâmetros a se estimar. Deste modo, 4 parâmetros são estimados.

Uma abordagem mais rigorosa é imposta ao sistema LiCl-H₂O-CH₃OH já que se compara o conjunto de dados experimentais do trabalho de Mussini, Mussini e Sala (2000) que difere do conjunto experimental de Robinson e Stokes (1959) no qual os parâmetros são estimados.

Nesse sentido, o cálculo do grau de liberdade requer cautela, pois os parâmetros ajustados não são avaliados no mesmo conjunto de dados em que foram estimados. Assim, nenhum dado experimental de Mussini, Mussini e Sala (2000) é usado para estimação, conseqüentemente, no procedimento de comparação das variâncias dos dados simulados no trabalho com os dados experimentais de Mussini, Mussini e Sala (2000), todos os pontos experimentais de Mussini, Mussini e Sala (2000) são contabilizados como o valor de graus de liberdade nenhum parâmetro é obtido com esse grupo de dados. Destaca-se que o grau de liberdade (GL1 e GL2), é determinado pela diferença entre o número de experimentos pelo número de parâmetros.

Para a determinação do intervalo de confiança das variâncias se faz necessário o conhecimento dos valores de F crítico (APÊNDICE B), da variância preditiva (Tabela 15) referente às simulações do estudo de caso e neste trabalho considera-se a média das incertezas experimentais, então, calcula-se a média dos coeficientes de atividade obtidos experimentalmente (literatura). Conforme a Equação (1.125), os valores de F crítico estabelecem os limites da razão de variância: $\frac{s_{exp}^2}{s_{pred}^2}$.

Com os valores simulados de coeficiente de atividade, determinou-se o coeficiente de atividade médio e a variância preditiva dos estudos de caso que são estudados a temperatura constante. Os valores estão disponíveis na Tabela 15 (sistema eletrolítico aquoso com um eletrólito e sistema eletrolítico co solvente misto), Tabela 16 (sistema aquoso multieletrólito

referente ao eletrólito NaCl) e Tabela 17 (sistema aquoso multieletrólito referente ao eletrólito KCl).

Tabela 15- Média do coeficiente de atividade médio molal assimétrico e a variância preditiva de sistemas eletrolítico aquoso simples e de sistema eletrolítico com solvente misto.

Sistemas	Coeficiente de atividade médio	Variância preditiva
NaCl – H ₂ O	0,699	0,010
KCl – H ₂ O	0,852	10 ⁻⁷
LiCl – H ₂ O	1,102	0,073
LiCl – H ₂ O – CH ₃ OH 20% METANOL	1,731	4,458
LiCl – H ₂ O – CH ₃ OH 40% METANOL	0,782	0,088
LiCl – H ₂ O – CH ₃ OH 80% METANOL	0,617	0,034

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 16 – Média do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do NaCl e a variância preditiva em sistemas multieletrólito.

Curvas do τ	Sistema multieletrólito aquoso			
	Coeficiente de atividade médio do NaCl		Variância preditiva	
	E-NRTL	E-NRTL REFINADO	E-NRTL	E-NRTL REFINADO
$\tau_{NaCl,KCl} = 0$	0,688	0,705	0,001	2,89E-04
$\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$	0,711	0,699	0,002	7,92E-05
$\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$	0,733	0,690	0,010	8,45E-04

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 17- Média do coeficiente de atividade médio molal assimétrico do KCl e a variância preditiva em sistemas multieletrólito.

Curvas do τ	Sistema multieletrólito aquoso			
	Coeficiente de atividade médio do KCl		Variância preditiva	
	E-NRTL	E-NRTL REFINADO	E-NRTL	E-NRTL REFINADO
$\tau_{NaCl,KCl} = 0$	0,640	0,610	1,11E-02	2,82E-04
$\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$	0,611	0,605	7,84E-04	8,30E-05
$\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$	0,582	0,597	3,50E-03	7,75E-04

Fonte: A autora, 2017.

Observa-se que a maioria dos sistemas eletrolíticos tem baixos valores de variância preditiva o que implica afirmar que o desvio da modelagem foi menor, contudo tal fato não é verificado no sistema eletrolítico com solvente misto, principalmente, com 20% de metanol. De acordo com a Tabela 18, Tabela 19 e Tabela 20, o intervalo de confiança da constante de proporcionalidade (β) de cada sistema eletrolítico estudado é apresentado e não admite valores positivos e negativos.

Além disso, a constante de proporcionalidade (β) indica os valores aceitáveis para considerar a variância experimental e preditiva equivalente. Sabendo-se que a variância experimental admitida neste trabalho é expressa pelo valor da constante β multiplicada pela média do coeficiente de atividade médio molal assimétrico conforme Equação (2.9).

Tabela 18- Valor da constante de proporcionalidade (β) de sistemas eletrolítico aquoso simples e de sistema eletrolítico com solvente misto.

Sistema de simulação	Constante de proporcionalidade (β)
NaCl – H₂O	8,68E-02 < β < 2,25E-01
KCl – H₂O	1,55E-04 < β < 8,99E-04
LiCl – H₂O	1,36E-01 < β < 4,44E-01
LiCl – H₂O – CH₃OH (20% metanol)	6,33E-01 < β < 2,35E+00
LiCl – H₂O – CH₃OH (40% metanol)	9,66E-02 < β < 1,49E-00
LiCl – H₂O – CH₃OH (80% metanol)	7,61E-02 < β < 1,17E-00

Fonte: A autora, 2017.

Deste modo, na Tabela 18 nota-se baixo valores dos limites e , assim, intervalo da constante de proporcionalidade pertence a valores baixos o que indica que os baixos erros experimentais são compatíveis com os desvios da modelagem nos sistemas eletrolíticos aquosos de apenas um eletrólito (NaCl-H₂O, KCl- H₂O e LiCl- H₂O).

Em contrapartida, no sistema aquoso de eletrólitos com solvente misto (LiCl-H₂O-CH₃OH), os erros experimentais de maior magnitude são compatíveis com os desvios da modelagem. Possivelmente, tal observação pode ser atribuída ao fato do conjunto de dados experimentais usados na estimação de parâmetros (realizado por outros autores) diferir do conjunto de dados avaliados neste trabalho. Situação esta que representa a utilização dos parâmetros previamente estimados aplicados industrialmente como na simulação de um

processo industrial desde aplicado em condições similares a qual a estimação foi realizada. Portanto, tal avaliação é caracterizada como situação mais rigorosa.

Os limites do intervalo de confiança na qual a constante de proporcionalidade (β) é adequada são indicados na Tabela 19 e Tabela 20.

Tabela 19- Valor da constante de proporcionalidade (β) do sistema multieletrólito aquoso.

Constante de proporcionalidade (β)		
Curvas do τ	NaCl	
	E-NRTL	E-NRTL REFINADO
$\tau_{NaCl,KCl} = 0$	$1,59E-03 < \beta < 1,03E+00$	$9,47E-04 < \beta < 6,14E-01$
$\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$	$2,33E-03 < \beta < 1,51E+00$	$5,00E-04 < \beta < 3,24E-01$
$\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$	$5,40E-03 < \beta < 3,50E+00$	$1,65E-03 < \beta < 1,07E+00$

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 20- Valor da constante de proporcionalidade (β) do sistema multieletrólito aquoso.

Constante de proporcionalidade (β)		
Curvas do τ	KCl	
	E-NRTL	E-NRTL REFINADO
$\tau_{NaCl,KCl} = 0$	$6,47E-03 < \beta < 4,19E+00$	$1,08E-03 < \beta < 7,00E-01$
$\tau_{NaCl,KCl} = 0,25$	$1,80E-03 < \beta < 1,17E+00$	$5,92E-04 < \beta < 3,83E-01$
$\tau_{NaCl,KCl} = 0,5$	$4,00E-03 < \beta < 2,59E+00$	$1,83E-03 < \beta < 1,19E+00$

Fonte: A autora, 2017.

Conforme apresentado nas Tabela 19 e Tabela 20, elevados valores de erros experimentais são compatíveis com a modelagem. Mas também, indica que o modelo e-NRTL apresenta constante de proporcionalidade (β) muito grande comparado à constante (β) do e-NRTL refinado. apresenta um intervalo menor ao do modelo e-NRTL. Tal evidencia corrobora para afirmar que modelo e-NRTL refinado se ajusta melhor ao sistema eletrolítico de estudo.

3.1.5 Análise comparativa dos estudos de caso

De modo geral, os modelos termodinâmicos (e-NRTL e o e-NRTL refinado) representam qualitativamente e quantitativamente bem sistema aquoso de eletrólito único. No

entanto, o modelo e-NRTL refinado apresenta uma acurácia maior quando aplicado a sistemas mais elaborados como multieletrólito, enquanto que o e-NRTL apenas apresenta uma previsão satisfatória do comportamento dos eletrólitos em solução.

Por outro lado, os modelos termodinâmicos no sistema de solvente misto estudado (apenas um eletrólito) não se diferenciaram. Deste modo, ambos modelos não apresentaram um bom desempenho em altas concentrações de eletrólitos. Além disso, a fração mássica de solvente não aquoso influi na qualidade de previsão do modelo. Ao passo que o sistema apresenta maiores proporções de solvente não aquoso, pior a avaliação do modelo quantitativamente.

3.2 Identificabilidade de parâmetros e avaliação das regiões de confiança

Nesta análise de identificabilidade paramétrica e da determinação da RC dos sistemas eletrolíticos, a influência da temperatura é avaliada em sistemas aquoso de eletrólito único e em sistema aquoso multieletrólito. Conseqüentemente, os parâmetros termodinâmicos utilizados nestas análises estão indicados na Tabela 3.

Em cada sistema eletrolítico, os resultados da identificabilidade dos parâmetros são apresentados seguidos das regiões de confiança paramétrica.

Vale lembrar que o procedimento de identificabilidade paramétrica implementado gera como resultados parâmetros ordenados de acordo com o grau de sensibilidade deste parâmetro sobre a predição de acordo com os experimentos disponíveis para a estimação. Assim, espera-se que os parâmetros, ao serem selecionados, sejam independentes (não correlacionados).

3.2.1 Sistema NaCl – H₂O

Os parâmetros identificáveis do sistema NaCl – H₂O, nas diferentes sub-regiões de busca, estão apresentados na Tabela 21.

A identificação paramétrica via análise de sensibilidade local aplicado aos sistemas eletrolíticos consiste na variação dos fatores, neste caso os fatores são temperatura e molalidade do sal, enquanto o parâmetro é fixado.

As sub-regiões de busca de sistemas aquosos de único eletrólito (Tabela 5) são identificadas como R1 que apresenta a região de busca em que a condição experimental é branda, ou seja, tanto a molalidade de sal quanto a temperatura são consideradas baixas, a sub-região R2 já estabelece sub-região onde há elevada molalidade de sal à baixas temperaturas, R3 apresenta a região em que a molalidade de sal é baixa com temperatura elevada e sub-região R4 especifica a região de busca sob condição crítica ou extrema onde a molalidade e temperaturas estão no seu limite de avaliação sendo está a condição experimental sob alta molalidade e temperatura. Ressaltando que a temperatura é avaliada na região de busca (faixa total) de 298 K a 373K e a molalidade de sal é avaliado entre 10^{-5} a 3 molal. Então, na sub-região R4, por exemplo, avalia-se próximo do limite superior da região de busca: temperatura aproximadamente 373 K e concentração aproximada de 3 molal.

Tabela 21- Resultados da análise de sensibilidade do sistema NaCl – H₂O para 10, 20, 50 e 100 pontos pseudo-experimentais gerados por Monte Carlo correspondem aos parâmetros coincidentes para os diferentes pontos.

	e-NRTL	e-NRTL refinado
R1	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$
R2	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$
R3	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$
R4	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$, $\tau_{w,NaCl}(a_\tau)$ e $\tau_{NaCl,w}(c_\tau)$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$, $\tau_{w,NaCl}(a_\tau)$ e $\tau_{NaCl,w}(c_\tau)$
Global	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$

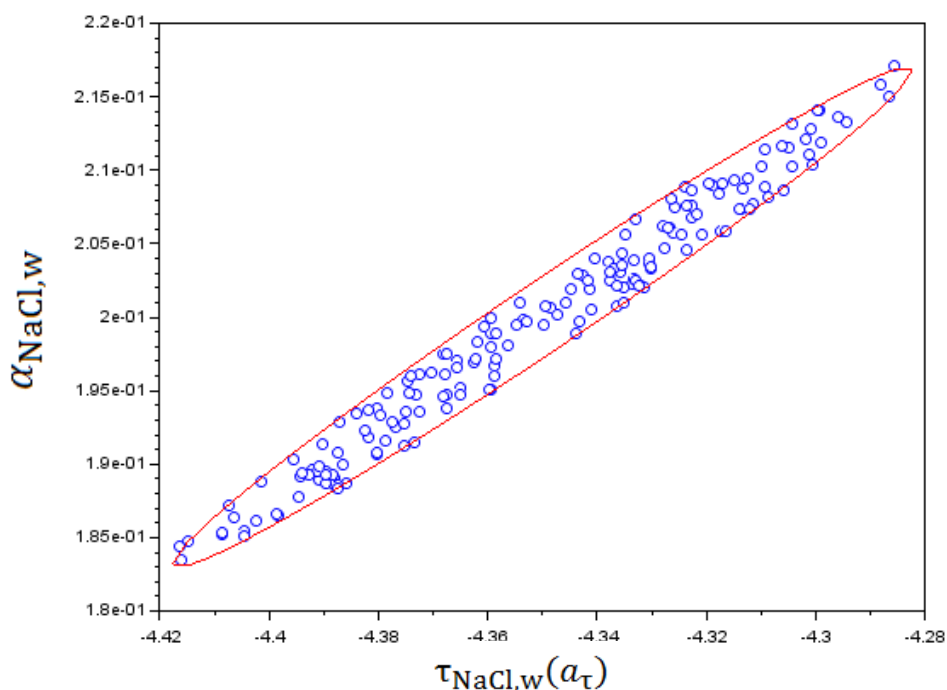
Fonte: A autora, 2017.

A primeira conclusão a partir da Tabela 21 é que o conjunto de parâmetros estimáveis se torna conhecido mesmo com um pequeno número experimentos, ou seja, 10 experimentos permitem obter os parâmetros identificáveis de tais sistemas.

A segunda conclusão é que os parâmetros obtidos para os diferentes modelos (e-NRTL e e-NRTL refinado) são os mesmos. Embora possa ser esperado este resultado para tal sistema simples, na realidade, nada poderia ser afirmado previamente, uma vez que os parâmetros mudam de valores nos diferentes modelos, o que poderia resultar em resultados distintos da sensibilidade paramétrica dos modelos. Este resultado é interessante, uma vez que sugere uma identificação clara dos parâmetros mais influentes neste sistema, mesmo para os modelos distintos.

A terceira conclusão é que os parâmetros identificáveis se mantêm os mesmos para 3 das sub-regiões (R1, R2 e R3), porém, os resultados indicam uma grande diferença na sub-região R4. Essa sub-região corresponde as condições experimentais mais complexas onde tanto a temperatura quanto a concentração de eletrólitos são altas, dentro da faixa total avaliada neste trabalho. Nessa sub-região não só o primeiro coeficiente da equação do parâmetro de energia binário eletrólito-solvente ($\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$) foi selecionado, como também o primeiro coeficiente do parâmetro binário solvente- eletrólito ($\tau_{w,NaCl}(a_\tau)$) e o terceiro coeficiente do parâmetro de energia binário eletrólito-solvente ($\tau_{NaCl,w}(c_\tau)$). Vale ressaltar que ao considerar a região global (região de busca), o par de parâmetros $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$ é considerado o conjunto estimável.

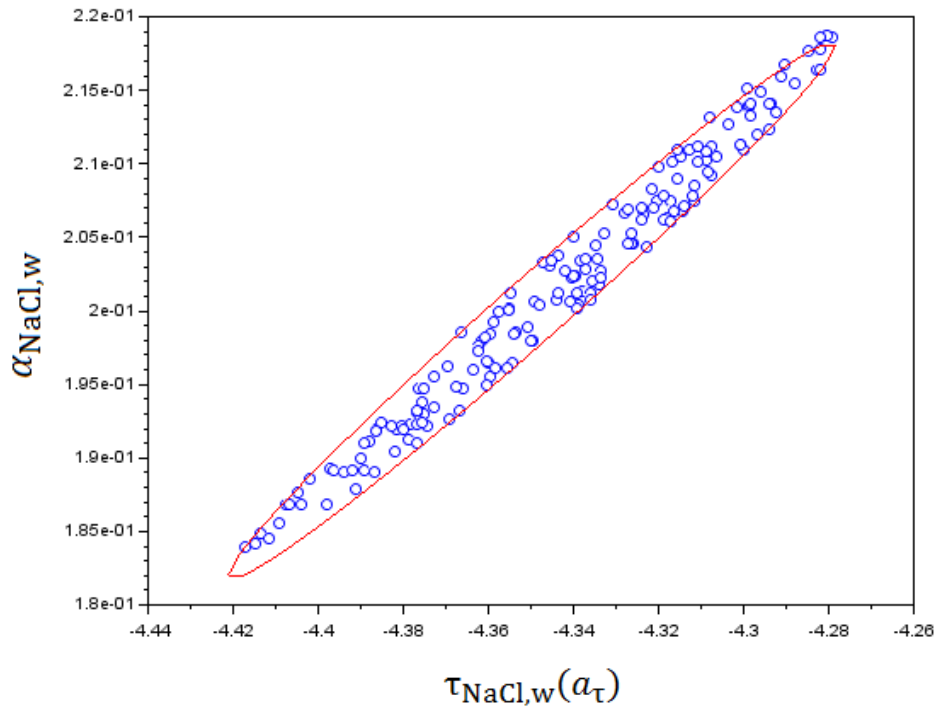
Figura 17- Região de confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema NaCl-H₂O com 10 pseudo-experimentais e 3000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL com 93% de nível de confiança.



Fonte: A autora, 2017.

Uma vez obtidos os parâmetros estimáveis da região de busca chamada região global do sistema NaCl-H₂O na qual avalia-se a faixa de temperatura entre 298 K e 373,15 K e de concentração entre 10⁻⁵ e 3 molal, a região de confiança paramétrica, Figura 17 e Figura 18, é construída com 10 pseudo pontos experimentais obtidos por MC, 3000 pontos nos parâmetros e com nível de confiança de 93%.

Figura 18- Região de confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema NaCl – H₂O com 10 pseudo-experimentais e 3000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL refinado com 93% de nível de confiança.



Fonte: A autora, 2017.

Um procedimento comum consiste em utilizar a Equação (1.122) para delimitar a região de confiança de forma elíptica. Tal aproximação inerente da equação é estritamente válida quando o modelo é linear nos parâmetros. Desta forma, pode-se afirmar que neste caso truncar até o segundo termo da série de Taylor é adequado para o nível de confiança especificado. Por outro lado, a região de confiança obtida pela Equação (1.118) que não restringe sua aplicação, também é plotada nas Figura 17 e Figura 18 sendo identificadas pelos círculos azuis.

Comparando-se a região de confiança paramétrica avaliada com modelo e-NRTL (Figura 17) e a região de confiança paramétrica com modelo com a e-NRTL refinado (Figura 18), ambos com 93% de nível de confiança, apresentam comportamento similar no qual as RC podem ser consideradas coincidentes deste sistema no presente trabalho..

Além disso, a RC determinada com a formulação genérica chamada de região de verossimilhança apresenta a geometria de uma elipse sendo esta bem definida, mas também Alberton (2013) relata que a partir do tamanho dos semiraios da elipse (elipse estreita), pode-se determinar a existência ou não de correlação paramétrica. Assim, conclui-se que há correlação entre os parâmetros selecionados. Um fato interessante que pode ser observado nas

Figura 17 e Figura 18 é que, embora a região de confiança seja avaliada com modelos termodinâmicos diferentes, as RC paramétrica são, praticamente, idênticas. e também os parâmetros não cruzam o zero, ou seja, seu efeito parece bem definido nestes sistemas.

A partir do procedimento de determinação da RC paramétrica que utiliza a metodologia de identificabilidade paramétrica via análise de sensibilidade, obtém-se os parâmetros dos modelos termodinâmicos mais prováveis (93% nível de confiança) que descrevem adequadamente as observações experimentais com certa precisão estatística.

3.2.2 Sistema KCl – H₂O

Os parâmetros identificáveis para o sistema KCl – H₂O avaliados nas 4 sub-regiões e região de busca global estão apresentados na Tabela 22 com 50 pontos pseudo-experimentais. Vale frisar que a identificação paramétrica deste sistema é realizada com 10, 20 e 50 pontos pseudo-experimentais, no entanto nas três situações o mesmo resultado é observado. Então, o sistema é bem representado a partir de 10 pontos pseudo-experimentais.

Novamente, fica corroborada a ideia de que um acréscimo no número de experimentos não levaria a capacidade de identificação de um número maior de parâmetros, o que é uma conclusão de grande interesse prático.

As avaliações nas sub-regiões/ região global são realizadas ao se variar os fatores temperatura e molalidade do sal, mantendo os parâmetros fixados. As condições em que os fatores são variados estão listadas na Tabela 5, mas sabe-se que R1 é a sub-região de busca com condição experimental branda enquanto a sub-região R4 especifica a região de busca sob condição crítica ou extrema. Os limites extremos da temperatura são: 298 K e 373K e da molalidade de sal são: 10⁻⁵ e 3 molal.

Tabela 22- Resultados da análise de sensibilidade do sistema KCl para 10, 20 e 50 pontos pseudo-experimentais gerados por Monte Carlo correspondem aos parâmetros coincidentes para os diferentes pontos.

	e-NRTL	e-NRTL refinado
R1	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$
R2	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$
R3	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$
R4	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$
Global	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$

Fonte: A autora, 2017.

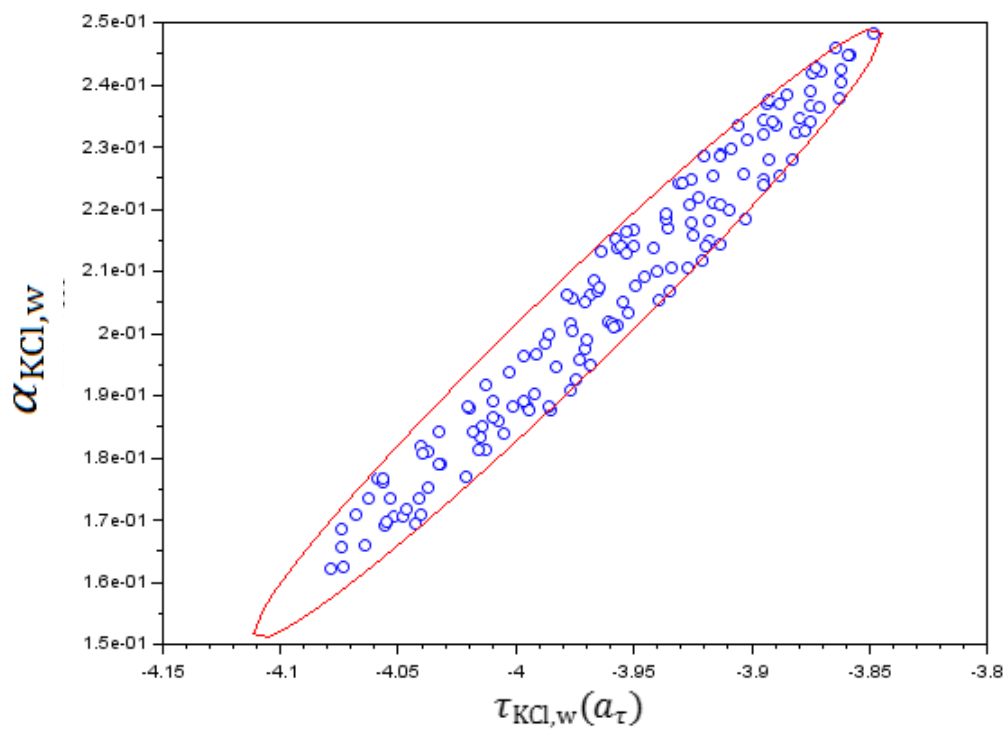
Conforme Tabela 22, o sistema KCl-H₂O apresenta os mesmos conjuntos paramétrico em todas as sub-regiões de busca e região global, inclusive em ambos modelos termodinâmicos o mesmo resultado é constatado.

Uma comparação entre a da Tabela 21 e a Tabela 22 revela que os resultados foram similares aos obtidos para o sistema NaCl-H₂O. Outro fato de interesse, muito embora os valores dos parâmetros sejam distintos, o conjunto de parâmetros identificáveis permaneceu o mesmo para os diferentes sistemas eletrolíticos. A diferença reside no fato de que mesmo em condições críticas, temperatura e concentração elevadas, apenas o primeiro coeficiente da equação do parâmetro de energia binário é identificável no sistema KCl-H₂O.

Apesar do fator de não aleatoriedade ser fixado pela maioria dos autores, principalmente nesse tipo de sistema eletrolítico, percebe-se que ele é identificável, ou seja, o parâmetro apresenta uma sensibilidade significativa à predição de acordo com os experimentos disponíveis para a estimação.

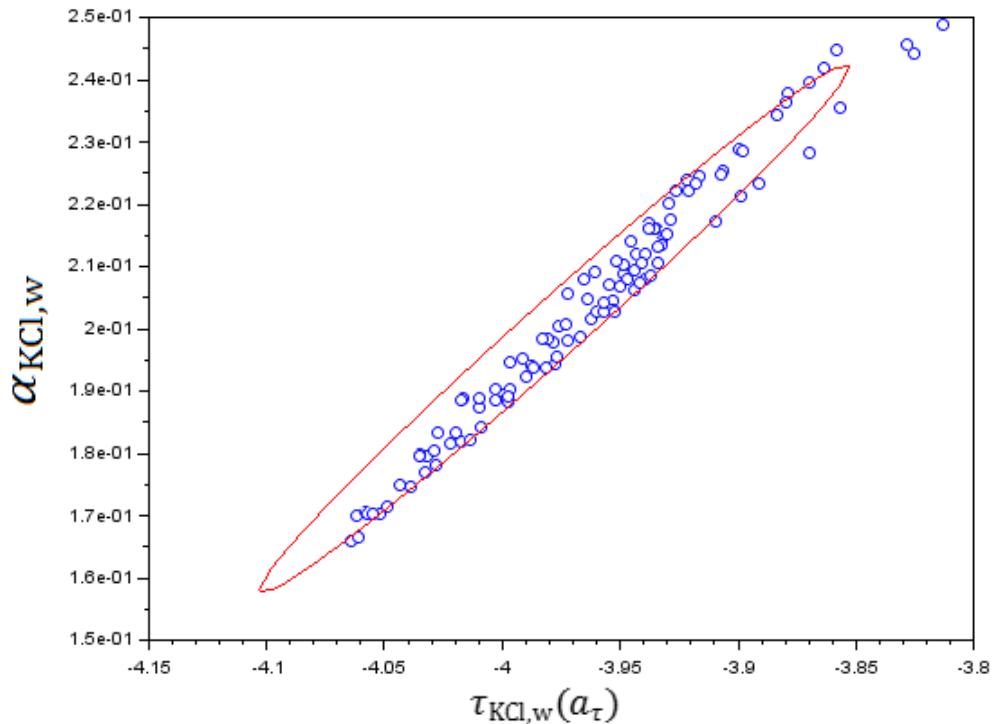
As regiões de confiança dos parâmetros construídas utilizando os modelos e-NRTL refinado e e-NRTL, respectivamente, estão apresentadas nas Figura 19 e Figura 20.

Figura 19- Região de confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema KCl-H₂O com 10 pseudo-experimentais e 2000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL refinado com 90% de nível de confiança.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 20- Região de confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema KCl-H₂O com 10 pseudo-experimentais e 2000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL com 75% de nível de confiança.



Fonte: A autora, 2017.

A forma das RC são análogos aos obtidos para o sistema aquoso eletrolítico com NaCl com ambos modelos. Destaca-se que a RC determinada com a formulação genérica forma uma região elíptica bem definida na qual tem os semiraios de magnitudes diferentes, ou seja, uma elipse estreita indicando que correlação entre os parâmetros. A Figura 19 indica a RC obtida pela formulação elíptica e formulação genérica do sistema KCl-H₂O com 10 pseudo-experimentais, 2000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL refinado com 90% de nível de confiança e a Figura 20 exhibe a RC construída com formulação elíptica e a genérica do sistema KCl-H₂O também com 10 pseudo-experimentais e 2000 combinações de parâmetros, no entanto testados no modelo e-NRTL, com 75% de nível de confiança.

As RC deste sistema eletrolítico são determinadas com valores diferentes de nível de confiança. Sabe-se que o grau de confiança ou limite de corte (Ψ) é utilizado na construção da RC ao se calcular o valor da distribuição do chi-quadrado ($\chi^2_{N\theta, \alpha_{IC}}$) que depende do número de parâmetros ($N\theta$) e do nível de confiança (α_{IC}) e, assim, a curva de nível que delimita a região de confiança pode ser escrita com a Equação (1.118) e Equação (2.10).

Schwaab e Pinto (2007) reportam que na determinação da RC a partir da Equação (2.10) (restringe a forma elíptica), o grau de confiança não exerce influência no formato da RC, contudo exerce apenas aumento proporcional aos semi-eixos elípticos. Além disso, também reporta que a região de verossimilhança e a RC elíptica são iguais quando o modelo é linear nos parâmetros e que podem diferir significativamente quando os modelos são não-lineares.

Portanto, as regiões de confiança elípticas são aproximadamente coincidentes com sua respectiva região de verossimilhança com determinado nível de confiança especificado, justificando, assim, os valores diferentes utilizados na determinação da RC do sistema KCl-H₂O com o modelo e-NRTL (75% nível de confiança) e com o e-NRTL refinado (90% nível de confiança).

3.2.3 Sistema LiCl – H₂O

Os resultados dos parâmetros identificáveis para o sistema LiCl-H₂O estão apresentados na Tabela 23. A identificação paramétrica é realizada com 10, 20 e 50 pontos pseudo-experimentais, contudo nas três situações o mesmo resultado é observado. Então, o sistema é bem representado a partir de 10 pontos pseudo-experimentais.

As condições em que os fatores são variados na identificabilidade paramétrica estão listadas na Tabela 5. Os limites extremos da temperatura são: 298 K e 373K e da molalidade de sal são: 10⁻⁵ e 3 molal.

Tabela 23- Resultados da análise de sensibilidade do sistema LiCl-H₂O para 10, 20, 50 e 100 pontos pseudo-experimentais gerados por Monte Carlo correspondem aos parâmetros coincidentes para os diferentes pontos.

	e-NRTL	e-NRTL refinado
R1	$\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{LiCl,w}$	$\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{LiCl,w}$
R2	$\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{w,LiCl}(a_\tau)$	$\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{w,LiCl}(a_\tau)$
R3	$\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{w,LiCl}(a_\tau)$	$\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{LiCl,w}$
R4	$\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{w,LiCl}(a_\tau)$	$\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{w,LiCl}(a_\tau)$
Global	$\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{w,LiCl}(a_\tau)$, $\tau_{LiCl,w}(b_\tau)$	$\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{w,LiCl}(a_\tau)$, $\tau_{LiCl,w}(b_\tau)$

Fonte: A autora, 2017.

Observa-se que ambos os modelos termodinâmicos proporcionam os mesmos valores do coeficiente de atividade, como constatado no estudo de caso, no entanto não significa que os parâmetros selecionáveis, necessariamente, são os mesmos para ambos modelos. A partir da avaliação da sub-região R3 comprova-se este fato.

Como a temperatura é considerada um fator na identificação de parâmetros, nota-se que apenas o primeiro coeficiente da equação do parâmetro binário de energia ($\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e/ou $\tau_{w,LiCl}(a_\tau)$) são identificados nas sub-regiões, inclusive na sub-região R4 onde a condição de avaliação é a extrema. Entretanto, fato interessante é que a região de busca global de ambos modelosselecionam três parâmetros estimáveis que além de incluir o primeiro coeficiente do parâmetro binário ($\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{w,LiCl}(a_\tau)$) também selecionam o segundo coeficiente ($\tau_{LiCl,w}(b_\tau)$).

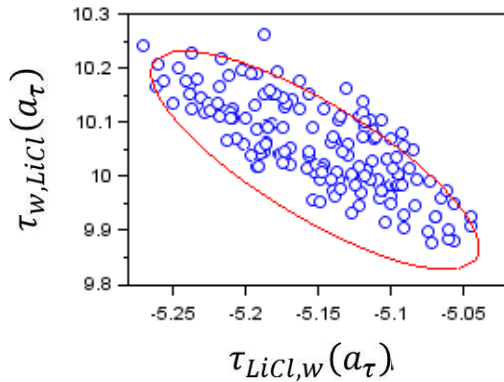
Comparando os resultados deste procedimento de identificação entre todos os sistema eletrolíticos (NaCl-H₂O, KCl-H₂O e LiCl-H₂O) e em ambos modelos, tem-se que o conjunto de parâmetros selecionáveis são diferentes em cada sub-região e região, exceto para sub-região branda (R1) que é equivalente em todos esses sistemas e identifica parâmetros do tipo: $\tau_{ca,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{ca,w}$.

Thompson, Mcauley e Mcllellan (2009) reporta que na maioria das metodologias de identificabilidade, os parâmetros são selecionados a partir do mais estimável para o menos estimável, com base na estrutura do modelo, nas medidas experimentais disponíveis e na estimativa inicial dos parâmetros

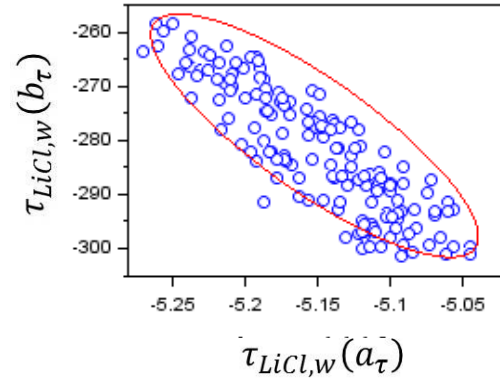
Desta forma, a diferença encontrada nos resultados de identificabilidade paramétrica pode ser explicada pela estimativa inicial do parâmetro. Além disso, Alberton (2013) menciona que o problema da dependência dos procedimentos de identificabilidade com a estimativa inicial dos parâmetros é pouco abordado na literatura.

A região de confiança elíptica e a região de verossimilhança, do sistema LiCl-H₂O, são determinadas a partir dos parâmetros identificados na região de busca global com 10 pseudo pontos experimentais e 5000 combinações de parâmetros testados nos modelos termodinâmicos com 95% de nível de confiança. As RC estão apresentadas na Figura 21 e Figura 22.

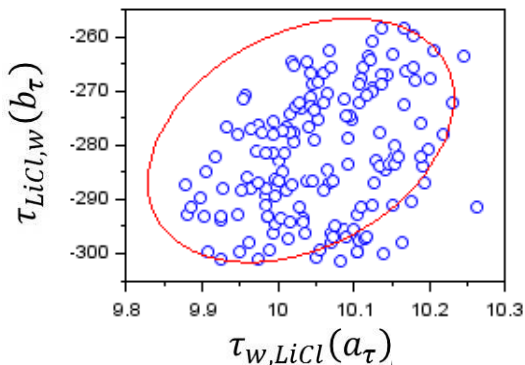
Figura 21- Região de confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema LiCl – H₂O com 10 pseudo pontos experimentais; 3 parâmetros selecionados; 5000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL refinado com 95% de nível de confiança.



(d) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{w, LiCl}(a_\tau)$ e $\tau_{LiCl, w}(a_\tau)$



(e) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{LiCl, w}(b_\tau)$ e $\tau_{LiCl, w}(a_\tau)$

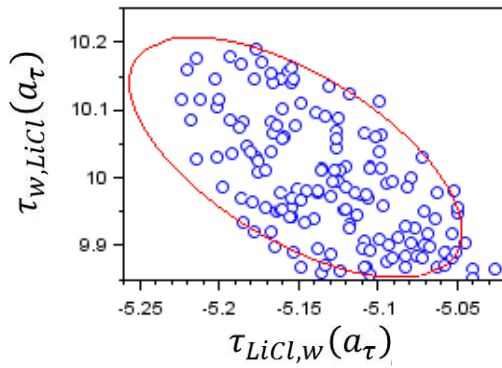


(f) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{LiCl, w}(b_\tau)$ e $\tau_{w, LiCl}(a_\tau)$

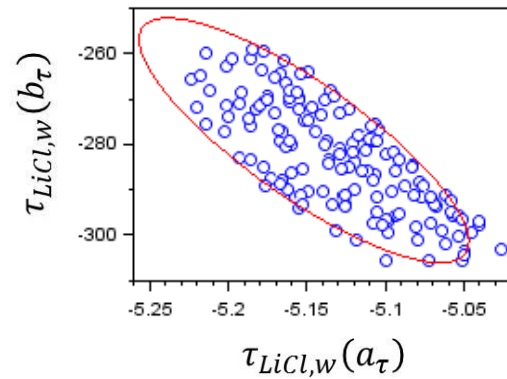
Fonte: A autora, 2017.

Para cada plano paramétrico, determina-se a RC elíptica e a região de verossimilhança como apontado na Figura 21. O resultado apresentado evidencia que a região de verossimilhança gera uma elipse bem definida onde os parâmetros apresentam alguma correlação entre si, no entanto o tamanho da RC dos parâmetros $\tau_{LiCl, w}(b_\tau)$ e $\tau_{w, LiCl}(a_\tau)$, Figura 21 (c)), sugere que a correlação é menor. Nota-se também que a RC elíptica, aproximadamente, coincide com a RC genérica (região de verossimilhança).

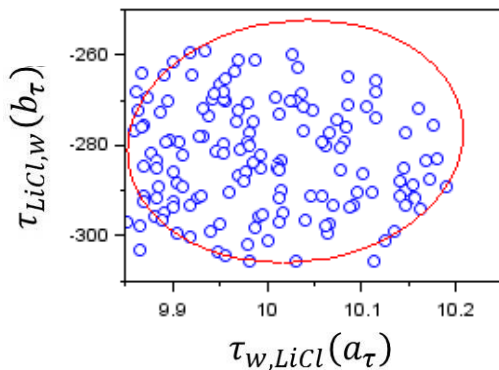
Figura 22- Região de confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema LiCl – H₂O com 10 pseudo pontos experimentais; 4 parâmetros selecionados; 5000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL com 95% de nível de confiança.



(a) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{w, LiCl}(a_\tau)$ e $\tau_{LiCl, w}(a_\tau)$



(b) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{LiCl, w}(b_\tau)$ e $\tau_{LiCl, w}(a_\tau)$



(c) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{LiCl, w}(b_\tau)$ e $\tau_{w, LiCl}(a_\tau)$

Fonte: A autora, 2017.

A interpretação dos resultados a respeito das RC do Figura 21, também é válida quando utiliza-se o modelo e-NRTL conforme apresentado na Figura 22.

Portanto, a região de confiança paramétrica avaliada com modelo e-NRTL (Figura 22) comparada com a região de confiança paramétrica com modelo com a e-NRTL refinado (Figura 21), ambos com 95% de nível de confiança, apresentam comportamento similar, consequentemente, correlação paramétrica também similar.

3.2.4 Sistema NaCl – KCl – H₂O (multieletrólito)

As condições experimentais das sub-regiões e região de busca que são utilizadas na identificabilidade paramétrica é indica na Tabela 6. Os fatores utilizados para especificar as condições experimentais são fração molal livre de solvente de KCl (x'_{KCl}) que varia de 0,02 a 0,98, molalidade total de eletrólitos que varia 0,01 a 3 mol/L e temperatura 298,15 a 373,15 K. O procedimento de identificabilidade paramétrica via análise de sensibilidade é realizado com 50 pontos pseudo-experimentais, gerados pelo método de MC, e, assim, seleciona-se os parâmetros coincidentes para os diferentes pontos. Os parâmetros identificáveis do sistema NaCl – KCl – H₂O estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24- Resultados da análise de sensibilidade do sistema multieletrólito com 50 pontos pseudo-experimentais gerados por Monte Carlo correspondem aos parâmetros coincidentes para os diferentes pontos.

	e-NRTL	e-NRTL refinado
R1	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$, $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$
R2	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$, $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$
R3	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$
R4	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$
R5	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$, $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$, $\alpha_{NaCl,w}$ e $\tau_{w,KCl}(a_\tau)$
R6	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$, $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$, $\alpha_{NaCl,w}$ e $\tau_{w,KCl}(a_\tau)$
R7	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$, $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$
R8	$\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$, $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$, $\alpha_{NaCl,w}$ e $\alpha_{KCl,w}$
	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$, $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{NaCl,KCl}(b_\tau)$	$\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$, $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$, $\alpha_{NaCl,w}$, $\alpha_{KCl,w}$ e
Global		$\tau_{w,NaCl}(a_\tau)$

Fonte: A autora, 2017.

Apesar da avaliação de resultados deste sistema apresentar grande quantidade de parâmetros selecionados, percebe-se que os selecionados são do tipo: fator de não aleatoriedade ($\alpha_{ca,w}$) e o parâmetro de energia binário ($\tau_{ca,w}$ e/ou $\tau_{w,ca}$) que, em sua maioria, tem o primeiro coeficiente (a_τ) de sua equação em função da temperatura. A ordenação dos parâmetros selecionados é diferente para todas as sub-regiões e região global avaliadas.

No estudo de caso do sistema multieletrólito, verifica-se que o comportamento do coeficiente de atividade no modelo e-NRTL refinado difere do comportamento obtido com o

modelo e-NRTL, inclusive Bollas, Chen e Barton (2008) destaca a confiabilidade do modelo e-NRTL refinado. Um fato interessante observado a partir dos resultados da identificabilidade paramétrica é que apenas o parâmetro binário de energia solvente-eletrólito ($\tau_{w,ca}$) é selecionado na avaliação com o modelo e-NRTL refinado. Desta forma, além dos parâmetros binário eletrólito/solvente ($\tau_{ca,w}$), os parâmetros binário solvente/eletrólito ($\tau_{w,ca}$) são estimáveis na modelagem com e-NRTL refinado. Vale destacar que tal parâmetro ($\tau_{w,ca}$) não é selecionado em sistemas aquoso com eletrólito único utilizando e-NRTL e e-NRTL refinado.

Além disso, Chen *et al.* (1986) ressalta a importância da influência do parâmetro de energia binário eletrólito-eletrólito (τ_{ca_1,ca_2} e τ_{ca_2,ca_1}) e o estudo de caso deste trabalho ratificar a constatação (Figura 11 a Figura 14), entretanto a identificabilidade paramétrica não seleciona o tipo desse parâmetro sendo um parâmetro não identificável em todas as sub-regiões. Apenas a região de busca global, pertencente ao modelo e-NRTL, seleciona o segundo coeficiente desse tipo parâmetro ($\tau_{NaCl,LiCl}(b_\tau)$). Relembrando que a Equação (2.7) relaciona parâmetro binário de energia (τ) com a temperatura.

Para discutir adequadamente essa surpreendente constatação, o conceito de parâmetro identificável é necessário. No trabalho de Alberton (2013), tal discussão é abordada e destaca a existência de uma variedade de tipos de classificações de parâmetros (quanto à otimização (Função objetiva), formas da RC, quanto às soluções do modelo e outros) reportada na literatura técnico-científica que podem gerar confusão. No entanto, parâmetro identificável, de forma geral, é um parâmetro estimável. Deste modo, são selecionados pelo grande seu potencial de estimação a partir de dados experimentais, ou seja, avaliar o grau de influência que os parâmetros exercem sobre o comportamento do modelo.

O procedimento aplicado neste trabalho envolve o uso da matriz de sensibilidade paramétrica que verifica a relação funcional entre os parâmetros e as variáveis de interesse através de simulação. Neste procedimento, os parâmetros de menor correlação (procedimento de ortogonalização de Gram-Schmidt) e de maior magnitude, basicamente, são selecionados.

Portanto, os parâmetros são não identificáveis quando a matriz de sensibilidade (FIM) é singular, ou seja, quando os parâmetros são linearmente dependentes (alta correlação), parâmetros não significativos ou quando o número de experimentos é menor do que número de parâmetros.

Nesse sentido, a inesperada constatação mencionada anteriormente, indica que os parâmetros em questão são não identificáveis ($\tau_{NaCl,LiCl}$ e $\tau_{LiCl,NaCl}$) na maioria das condições

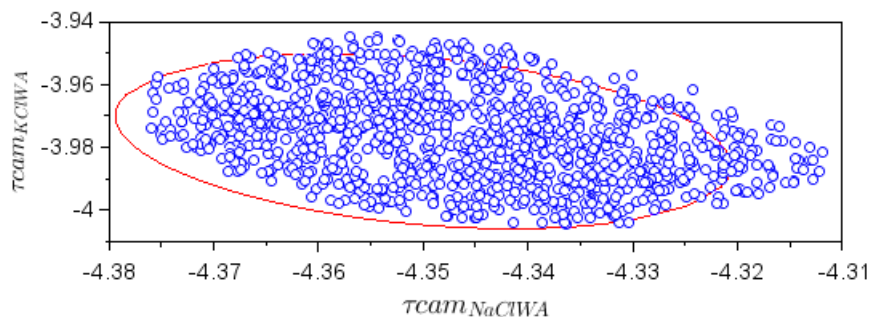
experimentais, conseqüentemente se enquadram nas situações em que há singularidade da matriz de sensibilidade.

Portanto, considerando a interferência desses parâmetros no estudo de caso, possivelmente, são linearmente dependente, ou seja, os parâmetros apresentam correlação paramétrica elevada e, assim, podem ser obidos a partir de outros parâmetros, no entanto não significa afirmar que não influenciam na resposta do modelo(coeficiente de atividade).

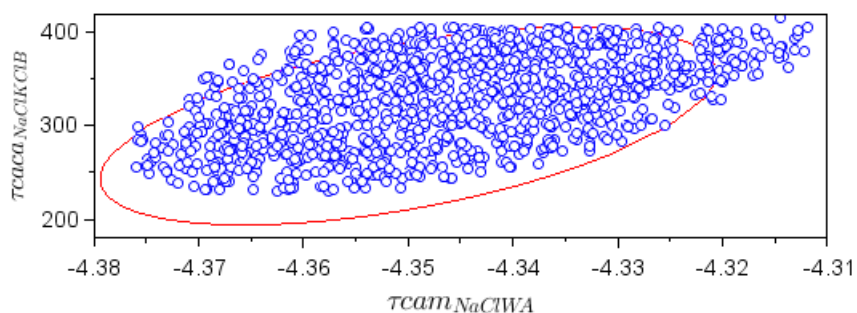
Alberton (2013) relata que esse problema da dependência linear, também pode ser atribuído à estrutura do modelo e destaca a possibilidade de redução da dependência linear ao utilizar a técnica de re-parametrização, no entanto dificilmente estas dependências são identificadas e tratadas em modelos complexos.

No caso do procedimento de identificabilidade paramétrica resultar em parâmetro não identificável, Alberton (2013) reporta o procedimento de manter o valor deste parâmetro fixado no valor utilizado como estimativa inicial, por exemplo, para re-estimação paramétrica dos demais, já em estudos com modelos empírico-fenomenológicos ou empíricos, a simplificação e/ou redução destes modelos podem ser realizados.. Ressalta-se que o valor de estimativa inicial pode ser obtido através da literatura, da experiência do profissional ou arbitrado.O procedimento da construção da RC é realizado a partir dos parâmetros identificáveis da região de busca global com nível de confiança de 95% e os resultados da RC paramétrica para este sistema multieletrólito estão apresentados no Figura 23 e Figura 24.

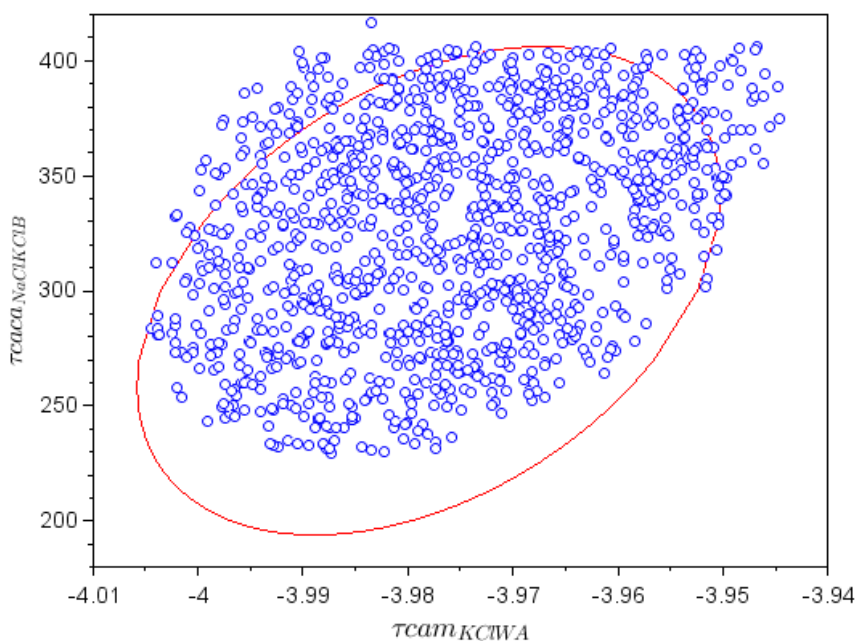
Figura 23- Região de Confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema NaCl-KCl-H₂O com 95% de nível de confiança, 50 pseudo pontos experimentais; 3 parâmetros selecionados; 2500 combinações de parâmetros testados e modelo e-NRTL.



(a) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$



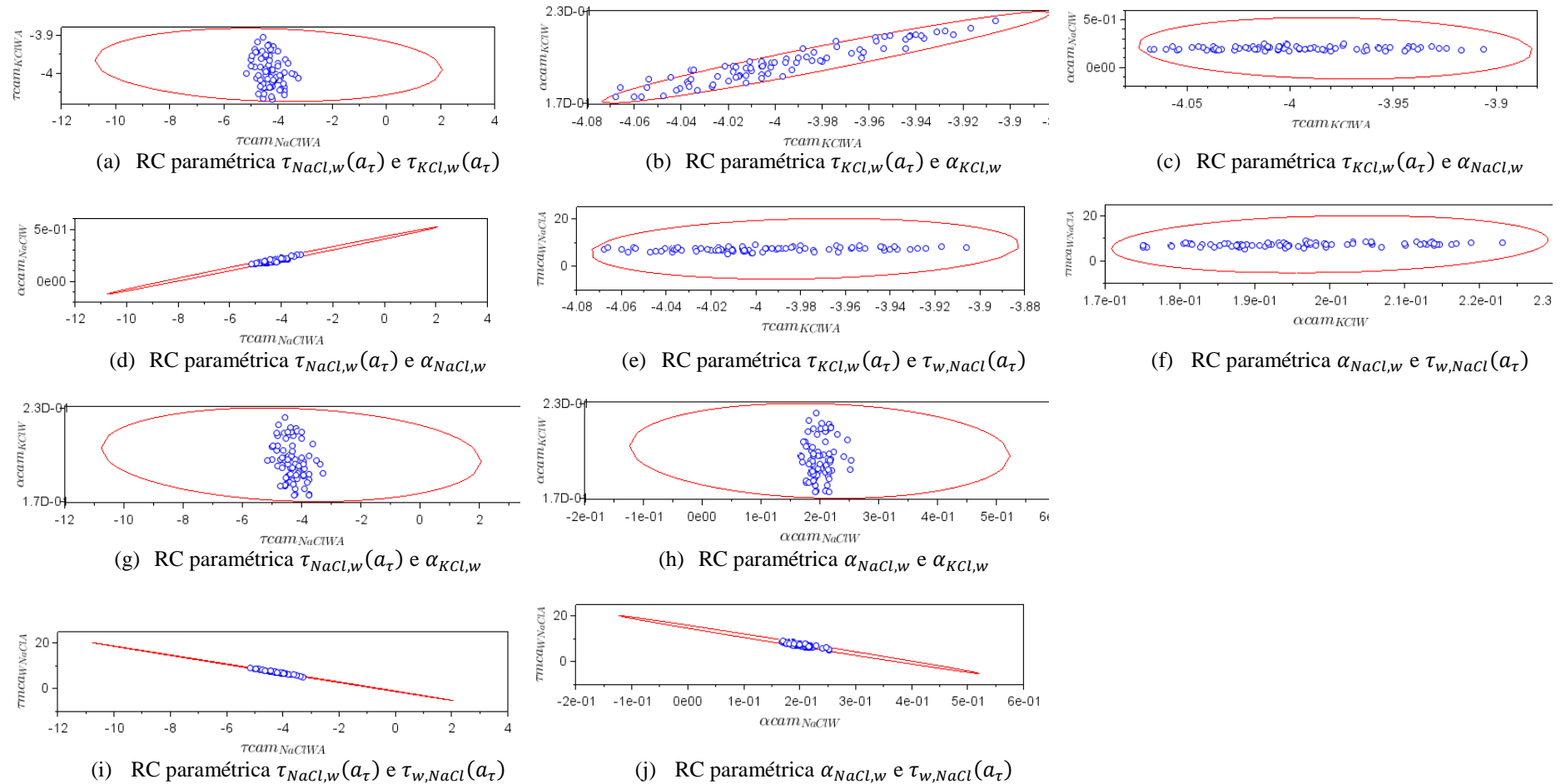
(b) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{NaCl,KCl}(b_\tau)$



(c) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{NaCl,KCl}(b_\tau)$

Fonte: A autora, 2017.

Figura 24- Região de Confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema NaCl-KCl-H₂O com 95% de nível de confiança, 50 pseudo pontos experimentais; 5 parâmetros selecionados; 2500 combinações de parâmetros testados e modelo e-NRTL refinado.



Fonte: A autora, 2017.

Observando-os, nota-se que a região de confiança elíptica difere da região de verossimilhança no modelo e-NRTL refinado e não, necessariamente, os semi-raios tem a dimensão prevista pela RC elíptica o que pode ocorrer quando o modelo não é linear nos parâmetros conforme Schwaab e Pinto (2007). Enquanto o modelo e-NRTL, tal discrepância é menos evidente.

Uma vez que há discrepâncias nas regiões, avalia-se o formato das regiões de verossimilhança. Assim, baseado na forma geométrica da RC, pode-se inferir a intensidade da correlação conforme Alberton (2013).

No estudo do modelo e-NRTL (3 parâmetros selecionados), a Figura 23 (c) indica a RC paramétrica ($\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{NaCl,KCl}(b_\tau)$) que apresenta formato ligeiramente elíptico, ou seja, baixa correlação paramétrica, enquanto os pares dos parâmetros $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ & $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ & $\tau_{NaCl,KCl}(b_\tau)$, respectivamente, Figura 23 (a) e Figura 23 (b) apresentam região de verossimilhança com geometria elíptica inclinada e estreita configurando a situação em que os parâmetros apresentam correlação significativa. O mesmo é observado no estudo do modelo e-NRTL refinado (5 parâmetros selecionados) das RC dos seguintes pares paramétricos: $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ & $\alpha_{KCl,w}$, $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ & $\alpha_{NaCl,w}$, $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ & $\tau_{w,NaCl}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$ & $\tau_{w,NaCl}(a_\tau)$, respectivamente, Figura 24 (b), Figura 24 (d), Figura 24 (i) e Figura 24 (j). Destacando que a correlação é mais acentuada nos três últimos pares ($\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ & $\alpha_{NaCl,w}$, $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ & $\tau_{w,NaCl}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$ & $\tau_{w,NaCl}(a_\tau)$).

Mas também, no estudo com modelo e-NRTL refinado (5 parâmetros), há RC no formato de elipse estreita não inclinada como indicado na Figura 24 (e) que corresponde ao par $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ & $\tau_{w,NaCl}(a_\tau)$ e Figura 24 (f) que se refere ao par $\alpha_{NaCl,w}$ e $\tau_{w,NaCl}(a_\tau)$. Ambos apresentam correlação paramétrica. Por outro lado, os pares paramétricos $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ & $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$, $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$ e $\alpha_{NaCl,w}$ e $\alpha_{KCl,w}$, respectivamente, Figura 24 (a), Figura 24 (g) e Figura 24 (h) apresentam região de verossimilhança similar à esfera, logo evidencia a pouca correlação ou a possibilidade de ausência de correlação paramétrica.

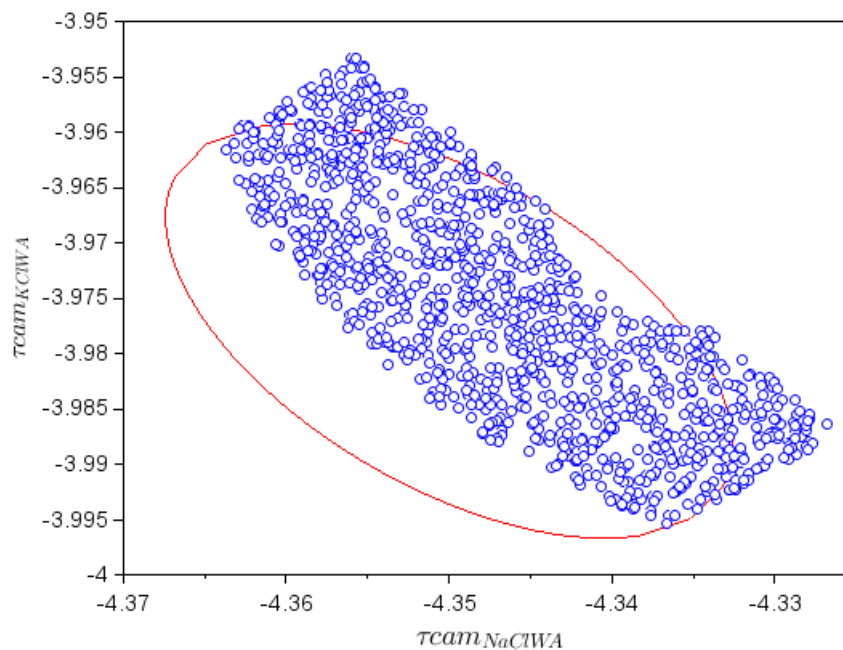
Apesar do estudo dos modelos termodinâmicos selecionar quantidade e alguns parâmetros diferentes, este trabalho compara as RC paramétrica dos modelos. Comparando os através da RC paramétrica e a região de verossimilhança do par $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ (Figura 24 (a) e Figura 23 (a)), modificações destas RC são observadas, principalmente, em seus formatos. A modificação que mais se destaca é a alteração da geometria da região de verossimilhança que se assemelha a uma esfera, conseqüentemente, expressa menor correlação paramétrica.

Alberton (2013) expõe a existência de dificuldades associada a estimação paramétrica em modelos complexos já que o procedimento de otimização pode gerar esforço (operacional) e a seleção de parâmetros reduz o número de variáveis de decisão no problema de otimização, visto que os parâmetros não selecionados são fixados na estimativa inicial.

Deste modo, este trabalho propõe uma análise do comportamento da RC paramétrica no sistema multi-eletrolítico em razão da quantidade de parâmetros selecionados, então, a análise proposta consiste em alterar o grupo de parâmetros identificáveis. Assim, dois cenários são analisados: o primeiro considera todos os parâmetros identificáveis na determinação da região de busca global (Figura 24 e Figura 23) e o segundo cenário exclui o último parâmetro identificável da lista de resultados já que os resultados da identificabilidade são ordenados conforme o efeito de predição: do maior efeito para o menor.

Então, as RC paramétrica do modelo e-NRTL e e-NRTL refinado proposto no segundo cenário são apresentadas, respectivamente, na Figura 25 e Figura 26.

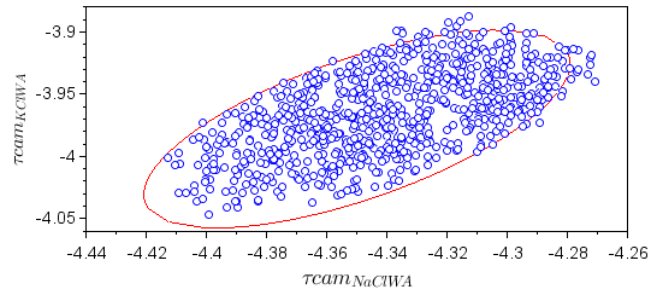
Figura 25- Região de Confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema NaCl-KCl-H₂O com 95% de nível de confiança, 50 pseudo pontos experimentais; 2 parâmetros selecionados; 2000 combinações de parâmetros testados e modelo e-NRTL.



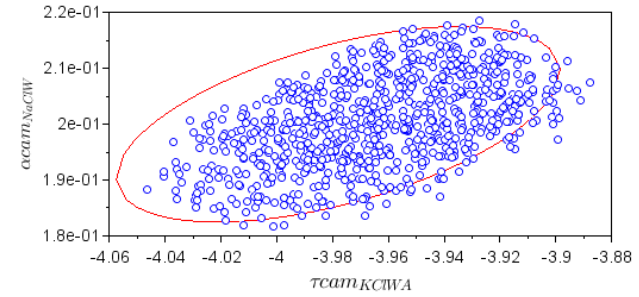
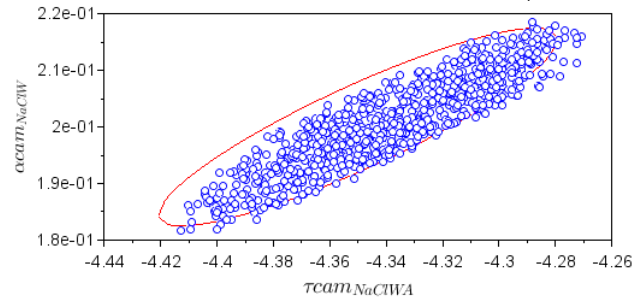
(a) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$

Fonte: A autora, 2017.

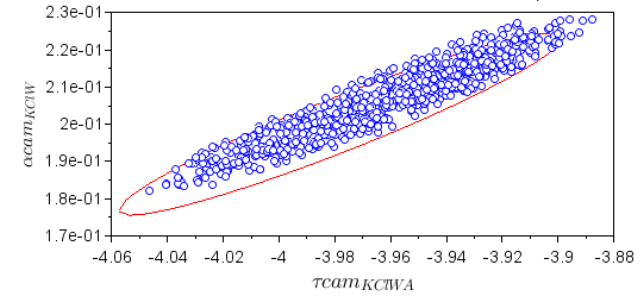
Figura 26- Região de Confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema NaCl-KCl-H₂O com 95% de nível de confiança, 50 pseudo pontos experimentais; 4 parâmetros selecionados; 2000 combinações de parâmetros testados e modelo e-NRTL refinado.



(a) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$

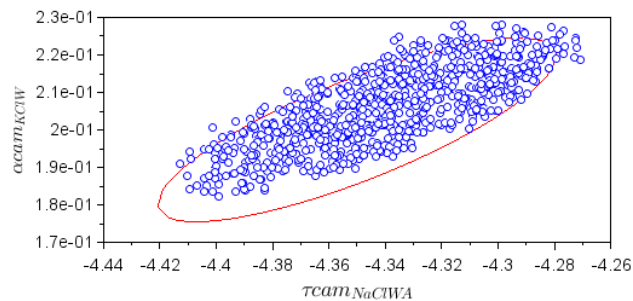


(b) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$

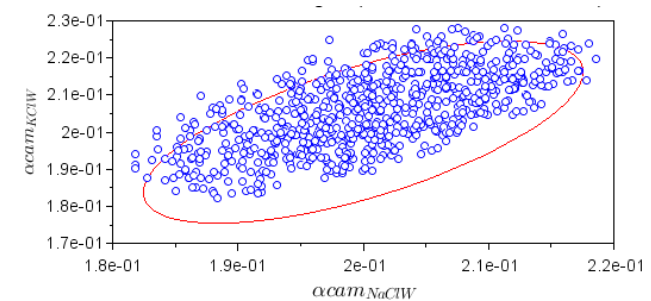


(d) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$

(c) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$



(e) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$



(f) Região de confiança dos parâmetros $\alpha_{NaCl,w}$ e $\alpha_{KCl,w}$

Fonte: A autora, 2017.

A partir da RC paramétrica obtidas nas condições do cenário 2 em ambos modelos termodinâmicos, percebe-se que há compatibilidade dimensional entre as RC elíptica com a de verossimilhança.

A comparação entre RC paramétrica de cada cenário dos modelos termodinâmicos são apresentados de maneira a facilitar a visualização, portanto o modelo e-NRTL é apresentado no APÊNDICE E e o modelo e-NRTL refinado no APÊNDICE C e APÊNDICE D.

Analisa-se comparativamente os cenários do estudo do modelo e-NRTL de um par paramétrico $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ & $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ que não apresenta mudança significativa em ambas RC. Por outro lado, no estudo do modelo e-NRTL refinado, o mesmo par paramétrico ($\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ & $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$) sofre alteração na RC no cenário 2 (redução de parâmetros selecionados) que consiste na adequação da forma da RC elíptica à região de verossimilhança e nota-se que a região de verossimilhança corresponde a uma parte da região (verossimilhança) obtida no cenário 1. Essas modificações também são verificadas nos pares: $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ & $\alpha_{KCl,w}$ e $\alpha_{NaCl,w}$ & $\alpha_{KCl,w}$.

Ainda verificando RC resultante da análise de cenários no estudo do modelo e-NRTL refinado, indentifica-se que a RC elíptica proveniente do par paramétrico $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ & $\alpha_{NaCl,w}$ não altera apenas seu tamanho como também sua inclinação. Deste modo, essa região tem dimensões adequadas com a região de verossimilhança e a correlação paramétrica é alterada, no caso, acentua o efeito dessa grandeza estatística. Já o par $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ & $\alpha_{NaCl,w}$ revela que a RC elíptica é subdimensionada no cenário 1 enquanto a região de verossimilhança do cenário 2 (exclusão do último parâmetro identificável) corresponde à uma porção da região análoga do cenário 1. Entretanto, o par paramétrico $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ & $\alpha_{KCl,w}$ não apresenta mudança considerável entre os cenários avaliados.

3.2.5 Sistema LiCl-H₂O-CH₃OH (multieletrólito)

As condições experimentais em que cada sub-região de busca é indica na Tabela 7. Os fatores são molalidade de LiCl variando entre 10^{-5} a 3 molal e fração mássica de H₂O (faixa de 0,02 a 0,98). Destaca-se também o fato deste sistema eletrolítico não ser avaliado em diferentes temperatura devido dificuldade de informação na literatura que correlacione o parâmetro binário de energia com a temperatura deste sistema. Os parâmetros identificáveis do sistema

LiCl-H₂O-CH₃OH com modelo termodinâmico e-NRTL e e-NRTL refinado estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Resultados da análise de sensibilidade do sistema LiCl-H₂O-CH₃OH.

	e-NRTL	e-NRTL refinado
R1	$\tau_{metanol,LiCl}, \tau_{w,LiCl}, \tau_{LiCl,metanol} \text{ e } \tau_{LiCl,w}$	$\tau_{metanol,LiCl}, \tau_{w,LiCl}, \tau_{LiCl,metanol} \text{ e } \tau_{LiCl,w}$
R2	$\tau_{metanol,LiCl}, \tau_{w,LiCl}, \tau_{LiCl,metanol} \text{ e } \tau_{LiCl,w}$	$\tau_{metanol,LiCl}, \tau_{w,LiCl}, \tau_{LiCl,metanol} \text{ e } \tau_{LiCl,w}$
R3	$\tau_{w,LiCl}, \tau_{metanol,LiCl} \text{ e } \alpha_{LiCl,w}$	$\tau_{w,LiCl}, \tau_{metanol,LiCl} \text{ e } \alpha_{LiCl,w}$
R4	$\tau_{w,LiCl}, \tau_{metanol,LiCl} \text{ e } \alpha_{LiCl,w}$	$\tau_{w,LiCl}, \tau_{metanol,LiCl} \text{ e } \alpha_{LiCl,w}$
Global	$\tau_{w,LiCl}, \tau_{metanol,LiCl}, \tau_{LiCl,metanol} \text{ e } \alpha_{LiCl,w}$	$\tau_{w,LiCl}, \tau_{metanol,LiCl}, \tau_{LiCl,metanol} \text{ e } \alpha_{LiCl,w}$

Fonte: A autora, 2017.

Na identificabilidade paramétrica em sistema eletrolítico com solvente misto, os resultados de cada sub-região inclusive da região de busca global são iguais em ambos modelos termodinâmicos.,

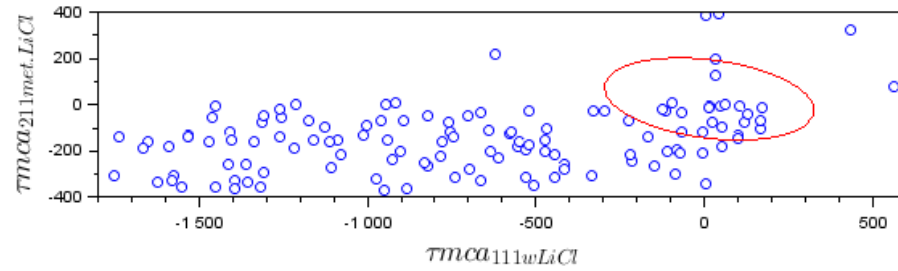
A determinação da RC é realizada a partir dos 4 parâmetros identificáveis da região de busca global com nível de confiança de 95%, 50 pseudo pontos experimentais e 2000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL e modelo e-NRTL refinado. Os resultados da região de confiança deste sistema eletrolítico estão apresentados na Figura 27 e Figura 28.

De acordo com a Figura 27 (modelo e-NRTL) e a Figura 28 (modelo e-NRTL refinado), todas as regiões de confiança elípticas diferem da região de verossimilhança. Todas as regiões de verossimilhança construídas são ditas abertas o que torna impossível estabelecer um único valor para cada parâmetro plotado.

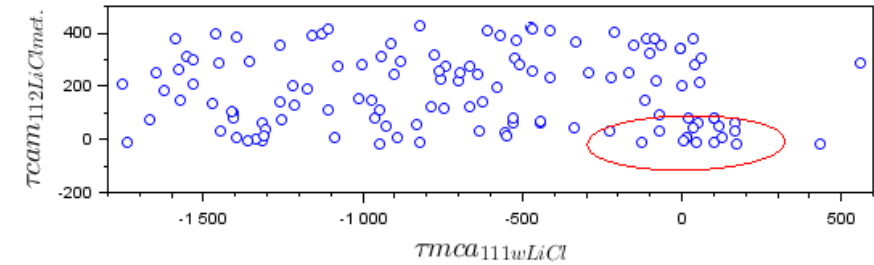
A grande inconveniência de região aberta é que os parâmetros podem apresentar infinitos valores para de modo que isso caracteriza que os parâmetros são linearmente dependentes. Como o procedimento de identificabilidade de parâmetros tem como fundamento selecionar aqueles que são linearmente independentes (selecionáveis), ao se identificar a região aberta pode-se supor que os parâmetros não são identificáveis. Alberton (2013) relata que parâmetros não identificáveis são parâmetros linearmente dependentes e a dependência pode ser ocasionada pela estrutura do modelo e/ou pelo planejamento dos experimentos.

Assim, a alternativa para contornar tal problema em modelos simples é a reparametrização que visa reduzir/eliminar a dependência linear dos parâmetros. No entanto, Alberton (2013) relata que dificilmente estas dependências podem ser identificadas em modelos complexos e reparametrizada (e.g., o modelo termodinâmico UNIQUAC (COSTA, 2011)).

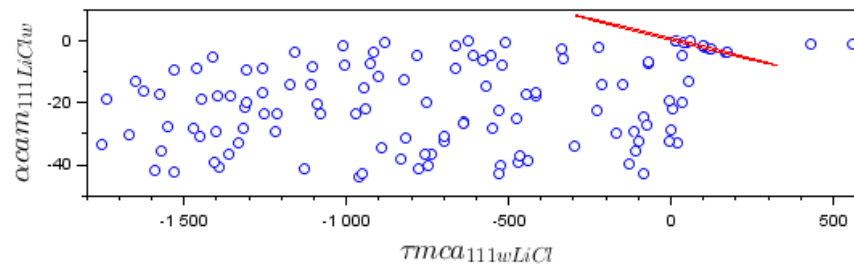
Figura 27 - Região de Confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$ com 95% de nível de confiança, 50 pseudo pontos experimentais, 4 parâmetros selecionados, 2000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL.



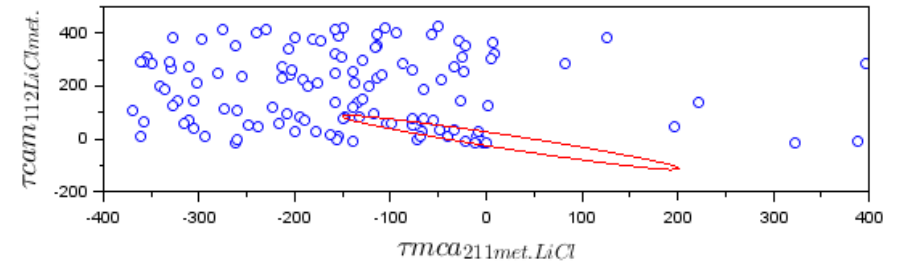
(a) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{w,\text{LiCl}}$ e $\tau_{\text{metanol},\text{LiCl}}$



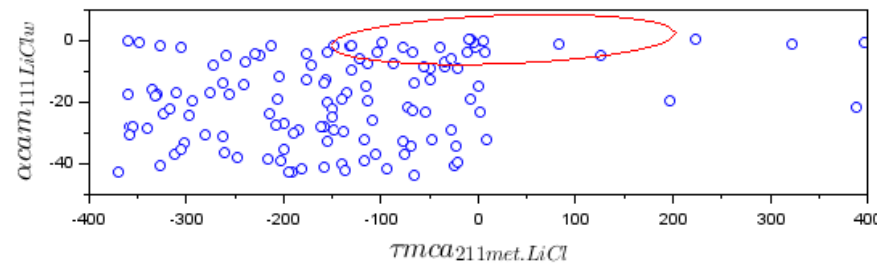
(b) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{w,\text{LiCl}}$ e $\tau_{\text{LiCl},\text{metanol}}$



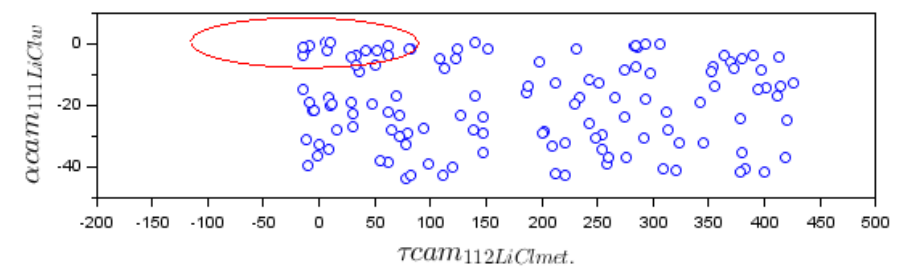
(c) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{w,\text{LiCl}}$ e $\alpha_{\text{LiCl},w}$



(d) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{\text{metanol},\text{LiCl}}$ e $\tau_{\text{LiCl},\text{metanol}}$



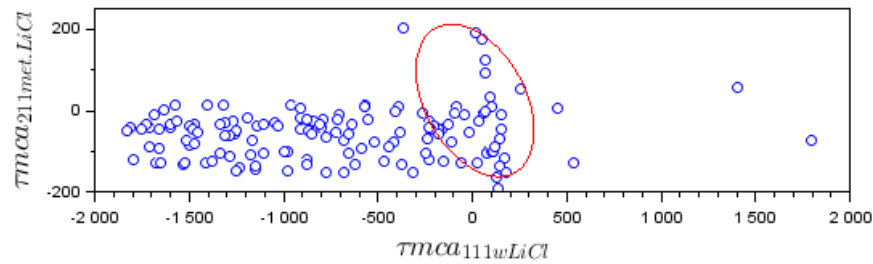
(e) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{\text{metanol},\text{LiCl}}$ e $\alpha_{\text{LiCl},w}$



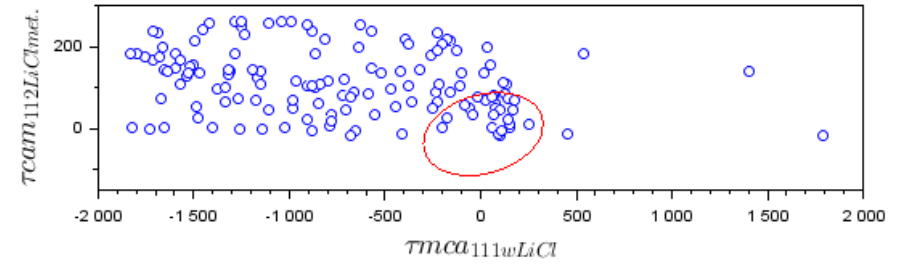
(f) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{\text{LiCl},\text{metanol}}$ e $\alpha_{\text{LiCl},w}$

Fonte: A autora, 2017.

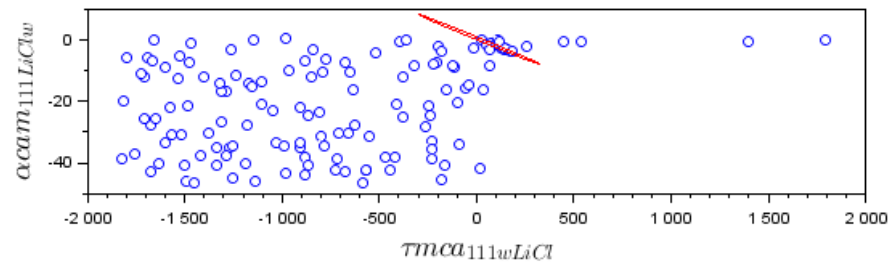
Figura 28 - Região de Confiança obtida pela formulação elíptica e a genérica do sistema LiCl – H₂O – CH₃OH com 95% de nível de confiança, 50 pseudo pontos experimentais, 4 parâmetros selecionados, 2000 combinações de parâmetros testados no modelo e-NRTL refinado.



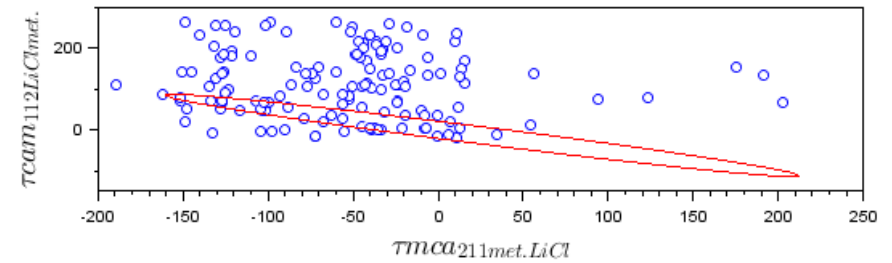
(a) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{w, LiCl}$, e $\tau_{metanol, LiCl}$



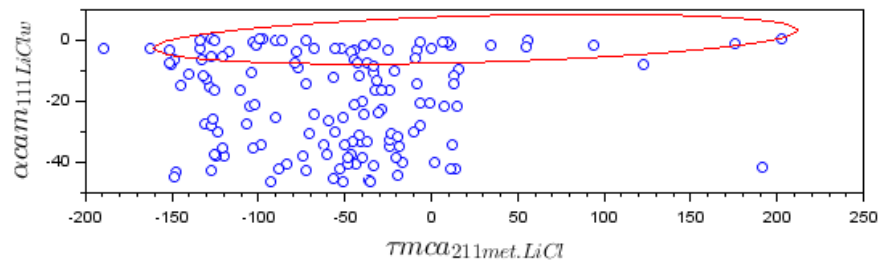
(b) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{w, LiCl}$ e $\tau_{LiCl, metanol}$



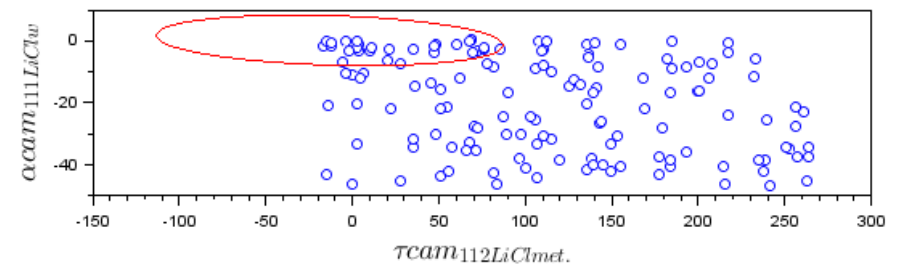
(c) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{w, LiCl}$ e $\alpha_{LiCl, w}$



(d) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{metanol, LiCl}$ e $\tau_{LiCl, metanol}$



(e) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{metanol, LiCl}$ e $\alpha_{LiCl, w}$



(f) Região de confiança dos parâmetros $\tau_{LiCl, metanol}$ e $\alpha_{LiCl, w}$

Fonte: A autora, 2017.

Portanto, as regiões de confiança do sistema aquoso com solvente misto apresentam regiões de verossimilhança abertas. Dessa forma, a aplicação destes parâmetros no modelo e-NRTL refinado não é estatisticamente recomendado sendo necessário a reestimação dos parâmetros, avaliação do modelo termodinâmico e/ou execução de novo planejamento de experimentos.

Além disso, verifica-se que na Figura 27 e Figura 28, pode-se traçar uma reta, em ambos eixos paramétricos, no valor de zero, conseqüentemente, as RC possivelmente estariam centradas neste ponto. Então, há indícios da existência de regiões desconexas, logo investigações mais abrangentes e rigorosas são necessárias.

CONCLUSÃO

Neste presente trabalho, avaliam-se estatisticamente os modelos termodinâmicos de composição local e-NRTL e o e-NRTL refinado para representação do equilíbrio de fases em sistemas eletrolíticos.

Os modelos termodinâmicos são fundamentados pelas mesmas premissas que consideram desprezível a entropia não ideal de mistura frente ao calor de mistura – sendo a mesma consideração realizada no modelo NRTL –, a composição local de íons semelhantes é nula, eletroneutralidade local e consideração da dissociação total dos eletrólitos. O e-NRTL refinado é uma formulação termodinâmica mais consistente e rigorosa para o cálculo do coeficiente de atividade, no qual a consideração simplificadora de manter a fração iônica constante na etapa de derivação da energia de Gibbs em excesso não é aplicada.

O estudo do caso é proposto para diferenciar e avaliar o comportamento dos tipos de sistemas eletrolíticos estudados: NaCl – H₂O, KCl – H₂O, LiCl – H₂O e NaCl – KCl – H₂O analisados à temperatura de 298,15 K e LiCl – H₂O – CH₃OH) analisados à temperatura 298 K. Assim, verifica-se que ambos os modelos são capazes de representar o qualitativamente os sistemas eletrolíticos, no entanto ambos modelos apresentam desvio experimental do coeficiente de atividade médio molal elevado à medida que a concentração de eletrólito aumenta e/ou quando a proporção de solvente não aquoso aumenta na solução. Por outro lado, ratifica-se neste trabalho que o modelo e-NRTL refinado apresenta uma acurácia significativa apenas em sistemas multieletrólitos, conseqüentemente, o coeficiente de atividade são equivalentes nos demais sistemas eletrolíticos.

Portanto, a partir do estudo de caso, a modelagem termodinâmica de composição local NRTL para eletrólitos e o NRTL para eletrólitos refinado apresentam uma qualidade satisfatória na representação de sistemas eletrolíticos em concentrações baixas a moderadas, no entanto não é aconselhável utilizar esses modelos em sistema eletrolítico com solvente misto, principalmente, quando a proporção de solvente não aquoso é elevada.

Portanto, a partir do estudo de caso, a modelagem termodinâmica de composição local NRTL para eletrólitos e o NRTL para eletrólitos refinado apresentam uma qualidade satisfatória na representação de sistemas eletrolíticos em concentrações baixas a moderadas, no entanto não é aconselhável utilizar esses modelos em sistema eletrolítico com solvente misto, principalmente, quando a proporção de solvente não aquoso é elevada.

Apesar da ausência de dados estatísticos importantes para avaliação da qualidade do modelo, considerações estatísticas são realizadas para fundamentar a discussão estatística e assim possibilitar a avaliação de equivalência de variâncias dos modelos termodinâmicos e dos dados experimentais. A partir do procedimento do intervalo de confiança determina-se o valor chamado de constante de proporcionalidade do IC que satisfaça a condição necessária para haver a equivalência de variâncias e verifica-se que baixos erros experimentais são compatíveis com a modelagem (e-NRTL e e-NRTL refinado) sistema eletrolítico: NaCl – H₂O, KCl – H₂O e LiCl – H₂O, enquanto o sistema eletrolítico com solvente misto (LiCl – H₂O – CH₃OH) é compatível com erros maiores possivelmente devido ao conjunto de dados experimentais que diferem dos utilizados na estimação paramétrica. Já no sistema multieletrólito, erros experimentais elevados são compatíveis com a modelagem tanto do e-NRTL quanto do e-NRTL refinado.

Ao passo que o modelo avaliado é aceito para representação do conjunto experimental, passa a ser interessante uma avaliação quanto ao significado estatístico dos parâmetros. Essa avaliação é realizada através do procedimento de identificabilidade de parâmetros via análise de sensibilidade local, que utiliza o método de Yao *et al.* (2003) com ortogonalização de Gram-Schmidt e o critério de parada de Thompson, Mcauley e Mclellan (2009).

A identificabilidade dos parâmetros é realizada com os tipos de sistemas eletrolítico utilizado no estudo de caso, no entanto nesta análise considera-se a influência da temperatura apenas no sistema eletrolítico com um eletrólito e o sistema multieletrólito. Portanto, a equação dos parâmetros de energia binários desses sistemas citados anteriormente em função da temperatura são obtidos na literatura. O sistema eletrolítico com solvente misto é submetido à análise de sensibilidade local à temperatura constante de 298 K em razão da ausência dos dados disponíveis na literatura.

Os parâmetros especificados para a análise de sensibilidade local são: coeficientes da equação dos parâmetros binários em função da temperatura (a_τ , b_τ e c_τ) ou os parâmetros binários ($\tau_{ca,m}$, $\tau_{m,ca}$, ($\tau_{ca,ca'}$ ou $\tau_{ca',ca}$), ($\tau_{ca,ca}$ ou $\tau_{ca,ca}$), $\tau_{m,m}$, $\tau_{m,m}$, $\alpha_{ca,m}$, $\alpha_{ca,ca'}$, $\alpha_{ca,ca}$) e a distância de máxima aproximação (a).

A identificabilidade paramétrica dos sistemas eletrolíticos certifica a seleção somente de parâmetros correspondente ao termo de contribuição de curto alcance, assim, correspondem a parâmetros que apresentam maior potencial de estimação. Além disso, nem todos os parâmetros avaliados são identificáveis, logo existem parâmetros sem significado estatístico. Na ASL em que a temperatura é considerada um fator, verifica-se a seleção do primeiro

coeficiente (a_τ) do parâmetro binário identificável nas sub-regiões e região de busca global estudadas. Entretanto, também são selecionados coeficientes diferentes como no sistema NaCl – H₂O na sub-região sob altas temperaturas com o $\tau_{NaCl,w}(c_\tau)$, no sistema LiCl – H₂O na região de busca global que seleciona o $\tau_{LiCl,w}(b_\tau)$ e no sistema multieletrólito, também na região de busca global, com $\tau_{NaCl,KCl}(b_\tau)$ apenas no modelo e-NRTL.

A evidência da seleção do primeiro coeficiente dos parâmetros binários (a_τ) nos diferentes sistemas eletrolíticos indica que a estimação deste termo garante uma boa previsão do sistema com o modelo usado. Além disso, a não seleção dos outros coeficientes dos parâmetros binários, não significa que o parâmetro binário de energia seja independente da temperatura, mas apenas indica que são parâmetros não identificáveis, isto é, estes parâmetros podem admitir diferentes valores e não afetar significativamente na predição do modelo.

Deste modo, a partir dos parâmetros selecionados no procedimento de identificação paramétrica, as regiões de confiança paramétrica são construídas com diferentes níveis de confiança. Schwaab e Pinto (2007) reportam que na determinação da RC, o grau de confiança não exerce influência no formato da RC, contudo exerce apenas aumento proporcional aos semi-eixos elípticos.

Observa-se que as regiões de confiança de sistemas aquosos do eletrólito NaCl-H₂O (93% nível de confiança), KCl-H₂O (75% nível de confiança no e-NRTL e 90% no e-NRTL refinado) e LiCl-H₂O (95% nível de confiança) são conexas e elípticas, assim, considera-se aproximadamente compatível com a RC elíptica. A partir do formato e dimensões da região de verossimilhança, identifica-se correlação paramétrica significativa entre $\tau_{ca,w}(a_\tau)$ & $\alpha_{ca,w}$ nos sistemas NaCl-H₂O e KCl-H₂O, enquanto a correlação paramétrica ($\tau_{w,LiCl}(a_\tau)$ & $\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$, $\tau_{LiCl,w}(b_\tau)$ & $\tau_{LiCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{LiCl,w}(b_\tau)$ & $\tau_{w,LiCl}(a_\tau)$) do sistema LiCl-H₂O é de menor magnitude sendo o par $\tau_{LiCl,w}(b_\tau)$ & $\tau_{w,LiCl}(a_\tau)$ de menor interação paramétrica.

Já a avaliação da RC dos sistemas multieletrólito (95% nível de confiança), se torna mais complexa em razão da quantidade de parâmetros selecionados. A avaliação da RC tanto com modelo e-NRTL como com o modelo e-NRTL refinado indica que a maioria das regiões de verossimilhança não extrapola a região de confiança elíptica, ou seja, superdimensiona a região de confiança paramétrica.

Adicionalmente, o presente trabalho propõe a avaliação do efeito do conjunto de parâmetros selecionados na construção da região de confiança em ambos os modelos a partir de dois cenários. No primeiro cenário, todos os parâmetros identificáveis são utilizados na determinação da RC, ao passo que o segundo apenas exclui o parâmetro com menor influência

na predição. Ao alterar o conjunto paramétrico, observa-se que as RC elípticas se tornam mais adequadas à região de verossimilhança. Além disso, o parecer relevante sobre a maioria das regiões de verossimilhança indica que a região de verossimilhança corresponde a uma parte dessa região obtida com todos parâmetros selecionados. Desta forma, é possível constatar que a RC e a correlação paramétrica não é influenciada apenas por dois parâmetros conforme a definição de correlação paramétrica, mas também pelo conjunto de parâmetros identificáveis utilizado.

Observando-os, nota-se que a região de confiança elíptica difere da região de verossimilhança em ambos modelos e não, necessariamente, os semi-raios tem a dimensão prevista pela RC elíptica o que pode ocorrer quando o modelo não é linear nos parâmetros conforme Schwaab e Pinto (2007).

De modo geral, diferenças entre a RC elíptica com a região de verossimilhança realizado em ambos modelos termodinâmicos, pode ocorrer quando o modelo não ser linear nos parâmetros. Relembrando que as equações de RC paramétrica (elíptica e a de verossimilhança) são determinadas ao admitir que a incerteza paramétrica segue a distribuição normal de probabilidades e que a aproximação linear do modelo é válida (situação na qual o erro experimental é pequeno).

A determinação da RC paramétrica do sistema eletrolítico com solvente misto é realizado a temperatura constante de 298 K. Obtem-se região elíptica substancialmente diferente da região de verossimilhança sendo esta última uma região aberta, indicando um número infinito de mínimos possíveis. Apesar do formato da RC (aberta) ser característica de parâmetros não identificáveis, essa dependência paramétrica pode-ser atribuída à estrutura dos modelos termodinâmicos estudados.

REFERÊNCIAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116–128, January 1975.

AKANKSHA; PANT, K. K.; SRIVASTAVA, V.K. Carbon dioxide absorption into monoethanolamine in a continuous film contactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 229–237, 2007.

AKERLOF, G. Activity Coefficients of Sodium, Potassium and Lithium Chlorides and Hydrochloric Acid at Infinite Dilution in Water–Methyl Alcohol Mixtures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 52, p. 2353, 1930.

AL-BAGHLI, N. A *et al.* A rate-based model for the design of gas absorbers for the removal of CO₂ and H₂S using aqueous solutions of MEA and DEA. **Fluid Phase Equilibria**, v. 185, p. 31–43, 2001.

ALBERTON, A. L. **Estimação de parâmetros e planejamento de experimentos: estudo de incertezas e funções de informação**. 2010. 286 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa em Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

ALBERTON, K. P. F. **Identificabilidade de parâmetros: Aspectos Conceituais e Desenvolvimento de novos Procedimentos**. 2013. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa em Pós -Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

ANDERKO, A.; WANG, P.; RAFAL, M. Electrolyte solutions: from thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes. **Fluid Phase Equilibria**, 194–197, p. 123–142, 2002.

AUSTGEN, D. M.; ROCHELLE, G. T.; CHEN, C. C. Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. Representation of hydrogen sulfide and carbon dioxide solubility in aqueous MDEA and carbon dioxide solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 543, 1991.

AUSTGEN, D. M *et al.* Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 28, p. 1060-1073, 1989.

BARBOSA, L. C. **Captura de CO₂ e H₂S com soluções aquosas de alcanolaminas via destilação reativa**. 2010. 266f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BEUTIER, D.; RENON, H. Representation of NH₃-H₂S-H₂O, NH₃-CO₂- H₂O, and NH₃-SO₂-H₂O Vapor-Liquid Equilibria. **Ind. Eng. Chem. Process Des.**, v.17, n.3, p. 220, 1978.

BOLLAS, G.; CHEN, C. C.; BARTON, P. Refined electrolyte-NRTL model: activity coefficient expressions for application to multi-electrolyte systems. **AIChE J.**, v. 54, p. 1608–1624, 2008.

CAPLOW, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, p. 6795-6803, 1968.

CARDOSO, M. J. E. DeM.; O'CONNELL, J. P. Activity Coefficients in Mixed Solvent Electrolyte Solutions. **Fluid Phase Equil.**, v.33, 315, 1987.

CHEN, C. C.; BRITT, H.; BOSTON, J. F.; EVANS, L. B. Extension and Application of the Pitzer Equation for Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous Electrolyte Systems with Molecular Solutes. **AIChE Journal**, v. 25, n. 5, p. 820-832, September 1979.

CHEN, C. C.; BRITT, H.; BOSTON, J. F.; EVANS, L. B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, v. 28, n. 4, p. 588-596, July 1982.

CHEN, C. C.; EVANS, L. B. A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, v. 32, n.3, p. 44-454, March 1986.

CHEN, C. C.; MATHIAS, P. M.; ORBEY, H. Use of Hydration and Dissociation Chemistries with the Electrolyte–NRTL Model. **AIChE Journal** v. 45, n. 7, p. 1576-1586, July 1999.

CHEN, C. C.; SONG, Y. Generalized electrolyte NRTL model for mixed solvent electrolyte systems. **AIChE J.**, v. 50, n.8, p. 1928–1941, 2004.

CHUNXI, L.; FURST, W. Representation of CO₂ and H₂S Solubility in Aqueous MDEA Solutions Using an Electrolyte Equation of State. **Chemical Engineering Science**, v.55, p. 2975-2988, 2000.

CONWAY, B. E. Ionic Interactions and Activity Behavior of Electrolyte Solutions, In: CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O'M.; YEAGER, E. **Comprehensive Treatise of Electrochemistry**: volume 5 Thermodynamic and transport properties of aqueous and molten electrolytes, Plenum Press, New York, 1983, p. 111.

COSTA, C.T.O.G. **Equilíbrio de Fases em Sistemas com Eletrólitos: Análise de Modelos de Energia Livre de Gibbs em Excesso**. 2011. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa em Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

DANCKWERS, P.V. **Gas Liquid Reactions**, MacGraw-Hill, New York, 1970.

DASH, S. K.; SAMANTA, A. N.; BANDYOPADHYAY, S. S. (Vapour + liquid) equilibria (VLE) of CO₂ in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol: New data and modelling using eNRTL-equation. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 43, p. 1278–1285, 2011.

- DESHMUKH, R. D.; MATHER, A. E. A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 36, p. 355-362, 1981.
- FARAMARZI, L. *et al.* Extended UNIQUAC model for thermodynamic modelling of CO₂ absorption in aqueous alkanolamine solutions. **Fluid Phase Equilib.**, v. 282, n. 2, p. 121-132., 2009.
- FRIEDMAN, H. L. Lewis-Randall to McMillan-Mayer Conversion for the Thermodynamic Excess Functions of Solutions. Part I. Partial Free Energy Coefficients. **J. Solution Chem.**, v. 1(5), 387, 1972.
- FURST, W.; RENON, H. Representation of excess properties of electrolyte solutions using a new equation of state. **AIChE J.**, v. 39, p. 335, 1993.
- GABRIELSEN, J. *et al.* A Model for Estimating CO₂ Solubility in Aqueous Alkanolamines. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 3348-3354, 2005.
- GUGGENHEIM, E. A.; STOKES, R. H. Activity Coefficients of 2:1 and 1:2 Electrolytes in Aqueous Solution from Isopiestic Data. **Trans. Faraday Soc.**, v. 54, p. 1646, 1958.
- GUGGENHEIM, E.A. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. **Philos. Mag.**, s. 7, p. 19- 588, 1935.
- HESSEN, E. T.; HAUG-WARBERG, T.; SVENDSEN, H. F. Thermodynamic models for CO₂-H₂O-alkanolamine systems, a discussion. **Energy Procedia**, v.1, p. 971–978, 2009.
- HOSSAIN, N.; BHATTACHARIA, S. K.; CHEN, C. C. Temperature dependence of interaction parameters in electrolyte NRTL model. **AIChE Journal**, v. 62, n. 4, p. 1244–1253, April 2016.
- JOU, F.Y., MATHER, A.; OTTO, F. Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Methyl-diethanolamine Solutions. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 21, p. 539-544, 1982.
- THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P. Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas - aqueous electrolyte systems. **Chem. Eng. Sci.**, v. 54, n. 12, p. 1787-1802, 1999.
- KONTOGEOORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories**, Wiley, 2010.
- KRAVARIS, C.; HAHN, J.; CHU, Y. Advances and selected recent developments in state and parameter estimation. **Comp. Chem Eng**, v. 51, p. 111–123, 2012.
- LEE, J.I.; OTTO, F.D.; MATHER, A. E. Equilibrium Between Carbon Dioxide and Aqueous Monoethanolamine Solutions. **Appl. Chem. Biotechnol.**, v. 26, p. 541-549, 1976.

LEE, L. L. Thermodynamic consistency and reference scale conversion in multisolvent electrolyte solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 87, n. 2-3, p. 129-147, September 2000.

LI, J.; POLKA, F.G; GMEBLING, J. A g^E model for single and mixed solvent electrolyte systems 1. Model and results for strong electrolytes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 94, p. 89-114, 1994.

LIU, Y.; WATANASIRI, S. Representation of Liquid-Liquid Equilibrium of Mixed-Solvent Electrolyte Systems Using the Extended Electrolyte NRTL Model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 116, p. 193-200, 1996.

LIU, Y.; ZHANG, L.; WATANASIRI, S. Representing Vapor-Liquid Equilibrium for an Aqueous MEA-CO₂ System Using the Electrolyte Nonrandom-Two-Liquid Model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 38, p. 2080-2090, 1999.

LOEHE, J. R.; DONOHUE, M. D. Recent Advances in Modeling Thermodynamic properties of Aqueous Strong Electrolyte Systems. **Journal Review**, v. 43, n. 1, January 1997.

MACEDO, E. A., SKOVBOG, P., RASMUSSEN, P. Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 4, p. 875-882, 1990.

MANDAL, B.; BANDYOPADHYAY, S.S. Simultaneous Absorption of CO₂ and H₂S into Aqueous Blends of N-Methyldiethanolamine and Diethanolamine. **Environ. Sci. Technol.**, v.40, p. 6076-6084, 2006.

MOCK, B.; EVANS, L. B.; CHEN, C. C. Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems, **AIChE Journal**, v. 32, n. 10, p. 1655-1664, October 1986.

MUSSINI, P. R.; MUSSINI, T.; SALA, B. Thermodynamics of the cell {Li-Amalgam | LiX (m) | AgX | Ag} (X = Cl, Br) and medium effects upon LiX in (acetonitrile + water), (1,4-dioxane + water), and (methanol + water) solvent mixtures with related solvation parameters. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 32, p. 597-616, 2000.

OLIVARES, W.; MCQUARRIE, D. A. On the theory of ionic solutions. **Biophys Journal**, v.15, (2 Pt 1), p. 143-62, February 1975.

PANDYA, J.D. Adiabatic gas absorption and stripping with chemical reaction in packed towers. **Chemical Engineering Communications**, v. 19, p. 343-361, 1983.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 8th ed., MacGraw-Hill, 2008.

PETZOLD, L.R. A description of Dassl: A Differential/Algebraic System Solver. **Proceedings of the 10th International Association for Mathematics and Computers in Simulation World Congress**, Montreal, Agosto 1982.

- PITZER, K. S. Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts. **American Chemical Society**, p. 2902- 2906, 1980
- PITZER, K. S. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, p. 268, 1973.
- PITZER, K. S. Thermodynamics of Electrolytes I. Theoretical Basis and General Equation. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 268-277, 1973.
- PITZER, K. S.; KIM, J. J. Thermodynamics of Electrolytes. IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 96, p. 5701, 1974.
- PITZER, K. S.; MAYORGA, G. Thermodynamics of Electrolytes. 11. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent. **J. Phys. Chem.**, v. 77, p. 2300, 1973.
- POSEY, M. L.; ROCHELLE, G. T. A Thermodynamic Model of Methyl-diethanolamine-CO₂-H₂S-Water, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 3944-3953, 1997.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE J.**, v. 14, n. 1, p. 135, 1968.
- ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. **Electrolyte Solutions**, 2nd Ed, Dover, New York, 1959.
- SALTELLI, A. *et al.* **Sensitivity analysis in practice: A guide to assessing scientific models**, West Sussex, John Wiley & Sons., 2004
- SCAUFLAIRE, P.; RICHARDS, D.; CHEN, C. C. Ionic Activity Coefficients of Mixed-Solvent Electrolyte Systems. **AIChE J.**, submitted (1989).
- SCHWAAB, M. **Desenvolvimento e implementação de novas técnicas de estimação de parâmetros e planejamento sequencial de experimentos**. 2007. 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa em Pós – Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- SCHWAAB, M.; ALBERTON, A. L.; PINTO, J. C. **ESTIMA & PLANEJA: Pacote computacional para estimação de parâmetros e planejamento de experimentos para discriminação de modelos**. 2011. Relatório Técnico, Programa em Pós – Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Análise de Dados Experimentais: I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. 1 ed. Rio de Janeiro, e-papers, 2007.
- SCHWAAB, M. *et al.* Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 6, p. 1542–1552, 2008.
- SECCHI, A. R., ALMEIDA NETO, E., FINKLER, T. F. An Algorithm for Automatic Selection and Estimation of Model. In: **Proceedings of the International Symposium on Advanced Control of Chemical Processes**. Gramado, Abril 2006.

- SHEILAN, M. H.; SPOONER, B. H.; HOORN, E. **Amine Treating and Sour Water Stripping**, 3th Ed., 2007.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 7 ed., LTC, Rio de Janeiro, 2007.
- THOMPSON, D. E.; MCAULEY, K. B.; MCLELLAN, P. J. Parameter Estimation in a Simplified MWD Model for HDPE Produced by a Ziegler-Natta Catalyst. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 3, n. 4, p. 160–177, 2009.
- VAIDYA, P.D.; KENIG, E.Y. CO₂-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies. **Chem. Eng. Technol.**, v.30, p. 1467–1474, 2007.
- WAISMAN, E.; LEBOWITZ, J. L. Mean Spherical Model Integral Equations for Charged Hard Spheres. **J. Chem. Phys.**, v.56, p. 3086-3093, 1972.
- WANG, M. *et al.* Post-combustion CO₂ Capture with Chemical Absorption: A State-of-the-art Review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 9, p. 1609-1624, September 2011.
- WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. **J. Am. Chem. Soc.**, 86p. 127-130, 1964.
- WRIGHT, M. R. **An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions**, Wiley, 2007.
- YAN Y.; CHEN, C. C. Thermodynamic representation of the NaCl +Na₂SO₄+H₂O system with electrolyte NRTL model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 306, p. 149–161, 2011.
- YAO, K. Z. *et al.* Modeling Ethylene/Butene Copolymerization with Multi-site Catalysts: Parameter Estimability and Experimental Design. **Polymer Reaction Engineering**, v. 11, n.3, p. 563–588, 2003.
- ZEMATIS, J.F Jr *et al.* **Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory & Applications**, Wiley, New York, 1986).

APÊNDICE A – Exemplificação do procedimento empregado na construção da região de Confiança paramétrica

Exemplo: Considere uma elipse na forma:

$$\left(\begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \right)^T \begin{pmatrix} 5 & 2,7 & 0,8 & 1,9 \\ 2,7 & 5 & 0,9 & 1,8 \\ 0,8 & 0,9 & 5 & 0,7 \\ 1,9 & 1,8 & 0,7 & 2 \end{pmatrix} \left(\begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \right) = 1$$

Obtenha a projeção sobre o plano θ_1, θ_2

Solução:

Eliminando a direção θ_3

Para eliminar a direção θ_3 , deve-se fazer o vetor \underline{u} na forma:

$$\underline{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Observe que o termo a da Equação (2.19) quadrática fica:

$$a = \underline{u}^T \cdot \underline{\underline{M}} \cdot \underline{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}^T \begin{pmatrix} 5 & 2,7 & 0,8 & 1,9 \\ 2,7 & 5 & 0,9 & 1,8 \\ 0,8 & 0,9 & 5 & 0,7 \\ 1,9 & 1,8 & 0,7 & 2 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = 5$$

A matriz de projeção $\underline{\underline{S}}$ sobre o plano $\theta_1, \theta_2, \theta_4$ da Equação (2.26), fica:

$$\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{M}} - \frac{\underline{\underline{M}}^T \cdot \underline{u} \cdot \underline{u}^T \cdot \underline{\underline{M}}}{a}$$

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 5 & 2,7 & 0,8 & 1,9 \\ 2,7 & 5 & 0,9 & 1,8 \\ 0,8 & 0,9 & 5 & 0,7 \\ 1,9 & 1,8 & 0,7 & 2 \end{pmatrix} - \frac{1}{0,8573} \begin{pmatrix} 5 & 2,7 & 0,8 & 1,9 \\ 2,7 & 5 & 0,9 & 1,8 \\ 0,8 & 0,9 & 5 & 0,7 \\ 1,9 & 1,8 & 0,7 & 2 \end{pmatrix}^T \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}^T \begin{pmatrix} 5 & 2,7 & 0,8 & 1,9 \\ 2,7 & 5 & 0,9 & 1,8 \\ 0,8 & 0,9 & 5 & 0,7 \\ 1,9 & 1,8 & 0,7 & 2 \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 4,872 & 2,556 & 0 & 1,788 \\ 2,556 & 4,838 & 0 & 1,674 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1,788 & 1,674 & 0 & 1,902 \end{pmatrix}$$

Note que tanto a linha quanto a coluna 3 foi anulada (ou seja, eliminou-se a direção θ_3).

Eliminando a direção θ_4

Agora, sobre a matriz obtida anteriormente, vamos repetir o procedimento, mas desta vez com o vetor \underline{u} na forma

$$\underline{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Tomando como base a matriz obtida anteriormente, temos que:

$$\underline{\underline{M}} = \underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 4,872 & 2,556 & 0 & 1,788 \\ 2,556 & 4,838 & 0 & 1,674 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1,788 & 1,674 & 0 & 1,902 \end{pmatrix}$$

Calculando o novo valor de a :

$$a = \underline{u}^T \cdot \underline{\underline{M}} \cdot \underline{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}^T \begin{pmatrix} 4,872 & 2,556 & 0 & 1,788 \\ 2,556 & 4,838 & 0 & 1,674 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1,788 & 1,674 & 0 & 1,902 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = 1,902$$

Calculando o novo $\underline{\underline{S}}$, temos que:

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 4,872 & 2,556 & 0 & 1,788 \\ 2,556 & 4,838 & 0 & 1,674 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1,788 & 1,674 & 0 & 1,902 \end{pmatrix} - \frac{1}{1,902} \begin{pmatrix} 4,872 & 2,556 & 0 & 1,788 \\ 2,556 & 4,838 & 0 & 1,674 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1,788 & 1,674 & 0 & 1,902 \end{pmatrix}^T \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}^T \begin{pmatrix} 4,872 & 2,556 & 0 & 1,788 \\ 2,556 & 4,838 & 0 & 1,674 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1,788 & 1,674 & 0 & 1,902 \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 3,191 & 0,982 & 0 & 0 \\ 0,982 & 3,364 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Observe que a matriz contém apenas as posições associadas a θ_1, θ_2 não nulos, ou seja, temos a projeção sobre este plano. Como os demais termos são nulos, a equação da matriz resultante pode ser simplificada como:

$$\begin{pmatrix} [\theta_1] \\ [\theta_2] \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3,191 & 0,982 \\ 0,982 & 3,364 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [\theta_1] \\ [\theta_2] \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 1$$

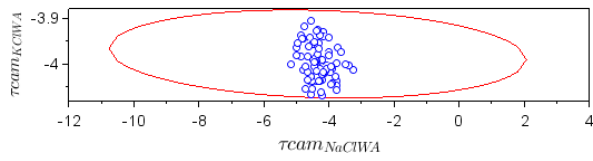
Fonte: A autora, 2017.

APÊNDICE B – Valores do F crítico da distribuição de Fisher obtidos em *Scilab* e utilizados no procedimento de determinação do intervalo das variâncias onde os sistemas eletrolíticos NaCl- H₂O, KCl- H₂O, LiCl- H₂O (até 6 molal de sal), NaCl- KCl-H₂O e LiCl- H₂O - CH₃OH

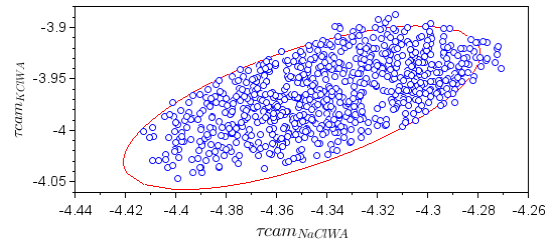
Sistema de simulação	$F[GL_1, GL_2, \alpha_{1c}/2]$	$F[GL_1, GL_2, 1 - \alpha_{1c}/2]$
NaCl – H ₂ O	F (18; 18; 0,025) = 0,3852685	F (18;18; 0,975) = 2,5955924
KCl – H ₂ O	F (6; 6; 0,025) = 0,1718285	F (6; 6; 0,975) = 5,8197563
LiCl – H ₂ O ^a	F (12; 12; 0,025) = 0,3051314	F (12; 12; 0,975) = 3,2772766
NaCl – KCl – H ₂ O	F (1; 1; 0,025) = 0,0015437	F (1; 1; 0,975) = 647,79426
LiCl – H ₂ O – CH ₃ OH (20% e 40% metanol)	F (10; 10; 0,025) = 0,2690492	F (10; 10; 0,975) = 3,7167923
LiCl – H ₂ O – CH ₃ OH (80%metanol)	F (17; 17; 0,025) = 0,37406940	F (17; 17; 0,975) = 2,67330073

Fonte: Valores obtidos em *Scilab*

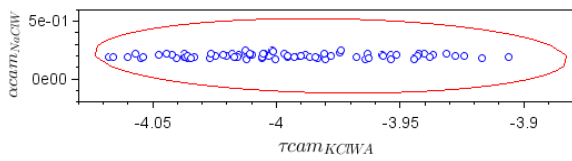
APÊNDICE C – RC obtida no cenário 1 (todos parâmetros identificáveis) e cenário 2 (exclusão do último parâmetro identificável) no estudo do modelo e-NRTL refinado



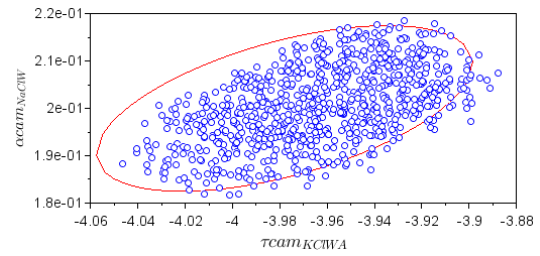
(a) Cenário 1 $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$



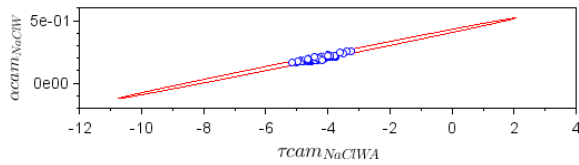
(b) Cenário 2 $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$



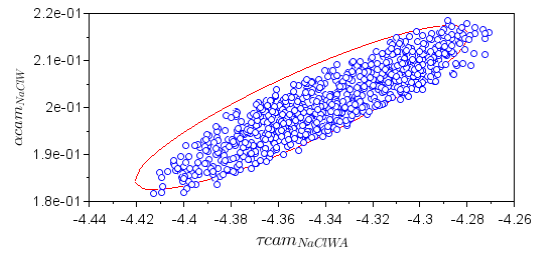
(c) Cenário 1 $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$



(d) Cenário 2 $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$



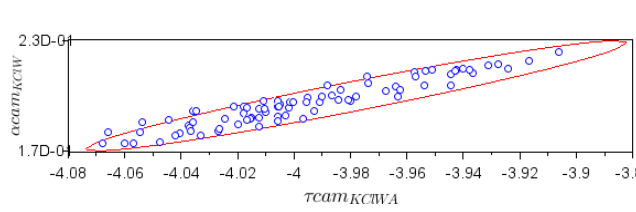
(e) Cenário 1: $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$



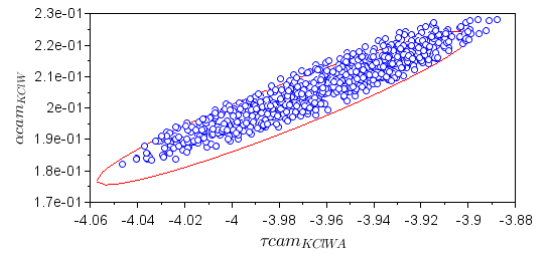
(f) Cenário 2: $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{NaCl,w}$

Fonte: A autora, 2017.

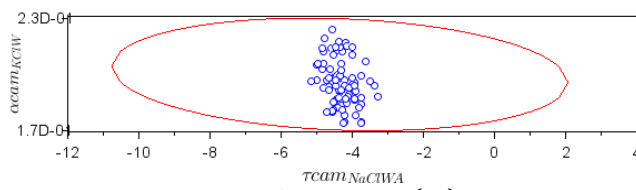
APÊNDICE D – Demais RC obtida no cenário 1 (todos parâmetros identificáveis) e cenário 2 (exclusão do último parâmetro identificável) no estudo do modelo e-NRTL refinado



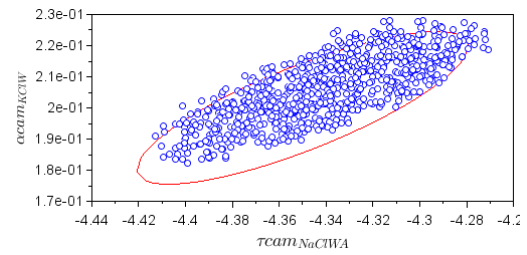
(a) Cenário 1: RC $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$



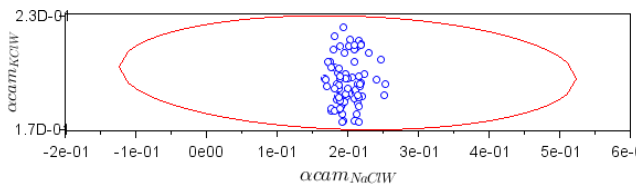
(b) Cenário 2: $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$



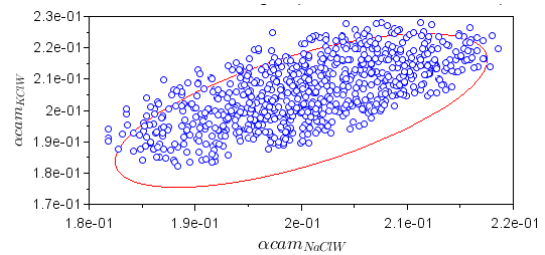
(c) Cenário 1: $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$



(d) Cenário 2: $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\alpha_{KCl,w}$



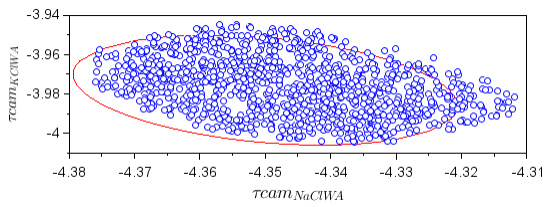
(e) Cenário 1: $\alpha_{NaCl,w}$ e $\alpha_{KCl,w}$



(f) Cenário 2: $\alpha_{NaCl,w}$ e $\alpha_{KCl,w}$

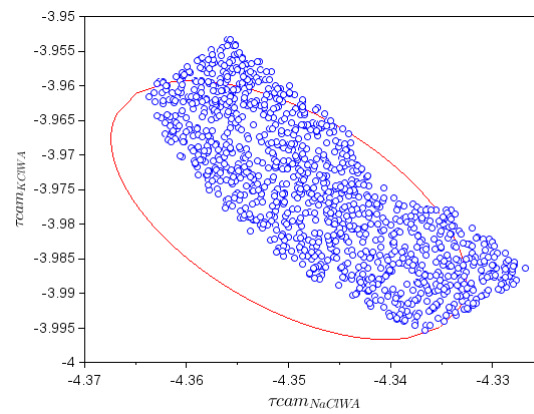
Fonte: A autora, 2017.

APÊNDICE E – RC obtida no cenário 1 (todos parâmetros identificáveis) e cenário 2 (exclusão do último parâmetro identificável) no estudo do modelo e-NRTL



(a) Cenário 1: RC $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$

Fonte: A autora, 2017.



(b) Cenário 2: $\tau_{NaCl,w}(a_\tau)$ e $\tau_{KCl,w}(a_\tau)$