PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO PARA MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE UTILIZANDO O MODELO UNIFAC-DORTMUND

N. A. Herculin[1], L. Y. A. Silva[1]

[1]*Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas - Universidade Federal de São Paulo, Diadema, Brasil (e-mail: luciana.akisawa@unifesp.br)*

Os materiais de mudança de fase são materiais que estocam energia na forma de calor latente e são utilizados na estocagem de energia térmica. Este trabalho avaliou o desempenho do modelo UNIFAC-Dortmund na predição do equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários que são utilizados como materiais de mudança de fase. A % desvio relativo médio obtido foi menor do que 5 %, mostrando que o UNIFAC-Dortmund é adequado na predição do equilíbrio sólido líquido dos sistemas estudados.

Palavras-chave: materiais de mudança de fase; equilíbrio sólido-líquido; UNIFAC-Dortmund.

INTRODUÇÃO

As tecnologias de estocagem de energia são métodos estratégicos e necessários para a utilização eficiente das fontes renováveis de energia e na conservação de energia (Fernandez et al., 2010). Todas as formas de energia, seja a energia potencial, a energia cinética, energia elétrica ou energia térmica podem ser estocadas por meio do uso de um método, sistema ou tecnologia apropriados. Os sistemas de estocagem de energia térmica possuem o potencial de aumentar o uso efetivo de equipamentos de energia térmica e de facilitar a troca de energia em grande escala (Gil et al., 2010).

A energia térmica pode ser estocada por meio do calor sensível de sólidos ou líquidos, do calor latente dos materiais de mudança de fase ou pela reação química de algumas substâncias (Kensarin, 2014). Atualmente, a transição sólido-líquido é muito utilizada para a estocagem de energia térmica, pois apresenta alta densidade de estocagem a temperatura constante; e as substâncias utilizadas para este propósito são denominadas de materiais de mudança de fase (PCMs – "Phase Change Materials) (Gil et al., 2010 e Ma et al., 2018). Os PCMs podem ser classificados como: compostos inorgânicos, compostos orgânicos e compostos eutéticos inorgânicos e/ou orgânicos. Os compostos inorgânicos incluem os hidratos de sais, sais, metais e ligas metálicas, enquanto os compostos orgânicos compreendem as parafinas, compostos não-parafínicos, ácidos graxos e poli álcoois, entre outros (Hasnain, 1998). O eutético refere-se à composição de uma mistura com dois ou mais componentes em que a temperatura de fusão é mínima, e cada um dos componentes da mistura funde e congela congruentemente formando uma mistura dos cristais dos componentes durante a cristalização (Zhang et al., 2016 e Sharma et al., 2009).

Para o melhor entendimento e o desenvolvimento de misturas que possam atuar como PCMs é muito importante o conhecimento do equilíbrio sólido-líquido. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho do modelo UNIFAC-Dortmund na predição do equilíbrio sólido-líquido de misturas eutéticas orgânicas de sistemas binários que apresentam o potencial para serem utilizadas como PCMs.

MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliar o desempenho do modelo UNIFAC-Dortmund, na predição do equilíbrio sólido-líquido, realizou-se um levantamento de dados de equilíbrio sólido-líquido, que estão relacionados na Tabela 1. Todos os sistemas apresentados na Tabela 1 são binários, apresentam ponto eutético e são totalmente imiscíveis em fase sólida.

Os coeficientes de atividade (γ_i) foram calculados por meio do modelo UNIFAC-Dortmund. O modelo UNIFAC-Dortmund é um modelo de contribuição de grupos que foi desenvolvido a partir do modelo UNIFAC original (Fredenslund et al., 1977), e propôs modificações no cálculo da parte combinatorial e introduziu a dependência da temperatura nos parâmetros de interação.

Tabela 1. Dados de equilíbrio sólido-líquido

nº de identificação do sistema	Sistema	Referência
1	Éter difenílico (1) + bifenil (2)	Cabaleiro et al. (2014)
2	1-Tetradecanol (1) + ácido dodecanóico (2)	Máximo et al. (2014)
3	1-Hexadecanol (1) + ácido tetradecanóico (2)	Máximo et al. (2014)
4	1-Octadecanol (1) + ácido hexadecanóico (2)	Máximo, et al. (2014)
5	N-octadecano (1) + álcool laurílico (2)	Wei et al. (2013)
6	N-octadecano (1) + ácido cáprico (2)	Wei et al. (2014)
7	N-octadecano (1) + ácido láurico (2)	Wei et al. (2014)
8	N-octadecano (1) + ácido mirístico (2)	Wei et al. (2016)
9	N-octadecano (1) + ácido palmítico (2)	Wei et al. (2016)
10	Laurato de etila (1) + dodecilciclohexano (2)	Robustillo et al. (2016)
11	Dodecilciclohexano (1) + palmitato de etila (2)	Robustillo et al. (2016)
12	Ácido esteárico (1) + benzamida (2)	Ma et al. (2019)
13	Ácido esteárico (1) + ácido adípico (2)	Ma et al. (2018)
14	Ácido esteárico (1) + ácido subárico (2)	Ma et al. (2018)
15	Ácido esteárico (1) + ácido sebácido (2)	Ma et al. (2018)

De acordo com o modelo UNIFAC-Dortmund, no cálculo dos coeficientes de atividades, deve-se levar em conta as contribuições combinatorial e residual, conforme Equação (1):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad \textbf{(1)}$$

A contribuição combinatorial foi calculada com o auxílio das Equações (2) a (7).

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \phi_i' + \ln \phi_i' - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i}\right) \quad \textbf{(2)}$$

Em que:

$$\phi_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} \cdot x_j} \quad \textbf{(3)}$$

$$\phi_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad \textbf{(4)}$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad \textbf{(5)}$$

x_j é a fração molar do componente j na solução.

r_i e q_i são o volume e a área de Van der Waals, respectivamente e que podem ser determinados por:

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} \cdot R_k \quad \textbf{(6)}$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} \cdot Q_k \quad \textbf{(7)}$$

$\nu_k^{(i)}$ é o número de sub-grupos k na molécula i. R_k e Q_k são o volume relativo e a área superficial do sub-grupo k, respectivamente.

A contribuição residual foi determinada por meio das Equações (8) à (13).

$$\ln \gamma_i^R = q_i \cdot \left(1 - \ln \theta_i - \sum_k \theta_k \cdot \frac{S_{ki}}{\eta_k} - G_{ki} \cdot \ln\left(\frac{S_{ki}}{\eta_k}\right)\right) \quad \textbf{(8)}$$

Em que:

$$G_{ki} = \nu_k^{(i)} \cdot Q_k \quad \textbf{(9)}$$

$$\theta_k = \sum_i G_{ki} \cdot x_i \quad \textbf{(10)}$$

$$\eta_k = \sum_i S_{ki} \cdot x_i \quad \textbf{(11)}$$

$$\tau_{mk} = \exp\left[\frac{-\left(a_{mk} + b_{mk} \cdot T + c_{mk} \cdot T^2\right)}{T}\right] \quad \textbf{(13)}$$

a_{mk}, b_{mk} e c_{mk} são os parâmetros de interação entre os sub-grupos m e k.

Os cálculos dos coeficientes de atividade foram realizados no Excel com o auxílio do suplemento XSEOS (Castier e Amer, 2011). Para os cálculos foram necessários os seguintes dados: estimativa inicial para a temperatura de cristalização, composição da fase líquida, grupos funcionais das moléculas dos sistemas estudados, valores dos parâmetros R_k e Q_k, os valores dos parâmetros de interação (a_{mk}, b_{mk} e c_{mk}). Os valores dos parâmetros R_k e Q_k e dos parâmetros de interação foram obtidos de Weidlich e Gmehling (1987), Gmehling et al. (1993) e Jakob, et al. (2006).

Os valores dos coeficientes de atividade calculados foram utilizados na relação do equilíbrio sólido-líquido, que está representada pela Equação (14).

$$\ln\left(x_i \cdot \gamma_i\right) = -\frac{\Delta \underline{H}_{fusão_i}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m_i}}\right) \quad \textbf{(14)}$$

Em que: x_i é a fração de molar de i na solução, T é a temperatura de cristalização, R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K), $\Delta \underline{H}_{fusão i}$ é a entalpia molar de fusão do componente i e T_{mi} é a temperatura de fusão de i.

Os sistemas binários estudados neste trabalho apresentam imiscibilidade em fase sólida, ou seja, os componentes da mistura se cristalizam como sólidos puros. Rearranjando a Equação (14), tem-se que a temperatura de cristalização do componente 1 (T_1) é dada por:

$$T_1\left(x_E \le x_1 \le 1\right) = \left\{\left[\frac{\left(\ln x_1 + \ln \gamma_1\right) \cdot R}{-\Delta \underline{H}_{fusão_1}}\right] + \frac{1}{T_{m_1}}\right\}^{-1} \quad \textbf{(15)}$$

A temperatura de cristalização do componente 2 (T_2) foi determinada por meio da Equação (16):

$$T_2\left(0 \le x_1 \le x_E\right) = \left\{\left[\frac{\left(\ln x_2 + \ln \gamma_2\right) \cdot R}{-\Delta \underline{H}_{fusão_2}} + \frac{1}{T_{m_2}}\right]\right\}^{-1} \quad \textbf{(16)}$$

x_E é a fração molar do componente 1 no ponto eutético.

No ponto eutético, as temperaturas de cristalização dos componentes 1 e 2 são iguais, portanto:

$$T_1 - T_2 = 0 \quad \textbf{(17)}$$

As Equações (15) e (16) foram utilizadas para determinar a temperatura de cristalização. Para calcular a temperatura e a composição do ponto eutético foram utilizadas as Equações (15), (16) e (17). A determinação das temperaturas de cristalização e do ponto eutético envolve um procedimento iterativo que foi realizado com auxílio da ferramenta "Solver" do Excel.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores da porcentagem do desvio relativo médio na temperatura de cristalização pelo modelo UNIFAC-Dortmund. Analisando os dados da Tabela 1, nota-se que os desvios relativos médios obtidos foram abaixo de 5%. A Figura 1 representa o equilíbrio sólido-líquido do sistema n-octadecano + ácido láurico que apresentou o menor % desvio relativo, mostrando que o UNIFAC-Dortmund é adequado para este sistema.

Tabela 2. % desvio relativo médio

nº de identificação do sistema	% desvio relativo médio
1	0,53
2	0,57
3	0,25
4	0,22
5	0,36
6	0,12
7	0,21
8	0,38
9	0,59
10	0,69
11	0,99
12	4,13
13	0,86
14	1,25
15	1,25

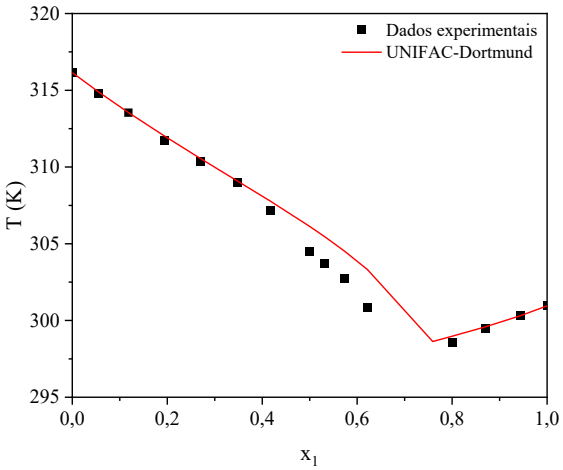

Figura 1. Diagrama sólido-líquido n-octadecano (1) + ácido láurico.

A Figura 2 mostra a comparação entre a temperatura de cristalização experimental e calculada pelo UNIFAC-Dortmund, em que pode se observar a boa concordância entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo, com exceção dos sistemas: ácido esteárico + benzamida (sistema 12), ácido esteárico + ácido subárico (sistema 14) e ácido esteárico sebácico (sistema 15) que apresentaram os maiores valores do desvio relativo médio.

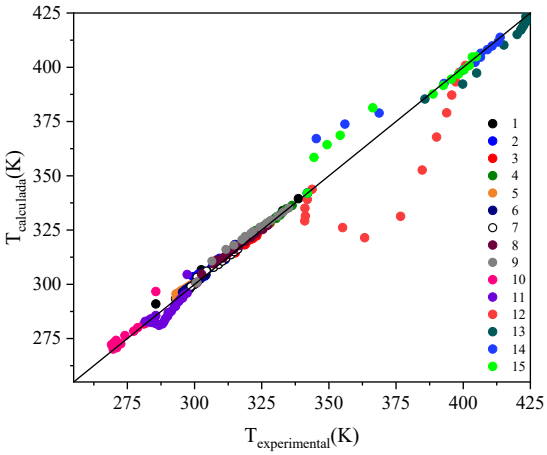

Figura 2. Comparação entre a temperatura de cristalização experimental e a calculada pelo UNIFAC-Dortmund.

A Figura 3 mostra o diagrama sólido-líquido para o sistema ácido esteárico + benzamida. Este sistema, dentre os analisados, foi o que apresentou maior % de desvio relativo médio, e pode-se observar que o modelo UNIFAC-Dortmund subestimou os valores da temperatura de cristalização. Uma provável explicação para este problema, é que o sistema em questão é altamente não-ideal, devido a formação de pontes de hidrogênio entre o ácido esteárico e a benzamida, e os parâmetros de interação utilizados não foram capazes de predizer este comportamento.

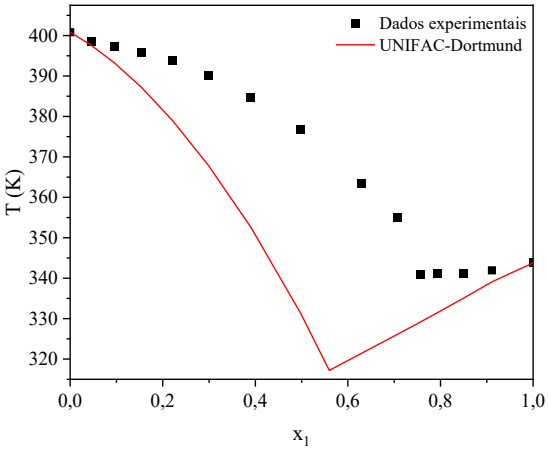

Figura 3. Diagrama sólido-líquido ácido esteárico (1) + benzamida (2).

Os sistemas ácido esteárico + ácido adípico, ácido esteárico + ácido subárico e ácido esteárico + ácido sebácico apresentam ponto eutético próximo da composição $x_1 \approx 1{,}0$, e o modelo UNIFAC-Dortmund não conseguiu predizer a presença de eutético para esses sistemas, como pode ser observados nas Figuras 4, 5 e 6.

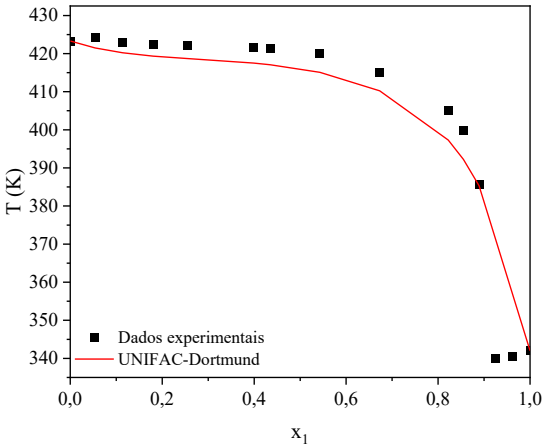

Figura 4. Diagrama sólido-líquido ácido esteárico (1) + ácido adípico (2).

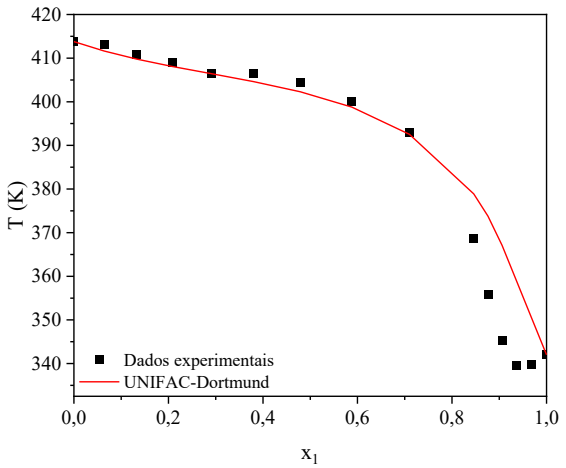

Figura 5. Diagrama sólido-líquido ácido esteárico (1) + ácido subárico (2).

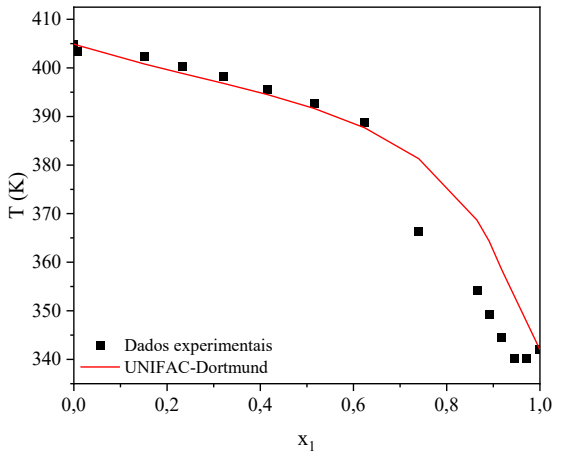

Figura 6. Diagrama sólido-líquido ácido esteárico (1) + ácido sebácico (2).

O UNIFAC-Dortmund não foi capaz de representar adequadamente o equilíbrio sólido-líquido de sistemas que contém o ácido esteárico. Este mesmo comportamento foi observado para os sistemas ácido cáprico + ácido esteárico, ácido láurico + ácido esteárico e trilinolenina + ácido esteárico, que foram estudados por Costa et al. (2007 e 2010), e que constataram que o modelo UNIFAC-Dortmund apresentou o maior desvio absoluto médio na temperatura em relação aos modelos NRTL e Margules – 3 sufixos. Segundo esses autores, isso se deve a natureza preditiva do modelo UNIFAC – Dortmund, e indica a necessidade de novos ajustes para a determinação de novos parâmetros e melhoria da predição.

CONCLUSÃO

O modelo UNIFAC-Dortmund representou adequadamente o comportamento do equilíbrio sólido-líquido para a maioria dos sistemas estudados resultando na porcentagem de desvio relativo médio menor do que 5%.

Para os sistemas contendo ácido esteárico, o UNIFAC-Dortmund não foi capaz de predizer o ponto eutético, indicando a necessidade da determinação de novos parâmetros envolvendo os sub-grupos desta molécula para melhorar a predição deste modelo.

REFERÊNCIAS

CABALEIRO, D.; GRACIA-FERNÁNDEZ, C.; LUGO, L. (Solid-liquid) phase equilibria and heat capacity of (diphenyl ether + biphenyl) mixtures used as thermal energy storage materials. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 74, p. 43-50, 2014. Elsevier.

COSTA, M. C.; BOROS, L. A. D.; ROLEMBERG, M. P.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRLLES, A. J. A. Solid-liquid equilibrium of saturated fatty acids + triacylglycerols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 974-977, 2010. American Chemical Society (ACS).

COSTA, M. C.; ROLEMBERG, M. P.; BOROS, L. A. D.; KRÄHENBÜHL, M. A.; DE OLIVEIRA, M. G.; MEIRELLES, A. J. A. Solid-liquid equilibrium of binary fatty acids mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, p. 30-36, 2007. American Chemical Society (ACS).

FERNANDEZ, A. I.; MARTINEZ, M.; SEGARRA, M.; MARTORELL, I.; CABEZA, L. F. Selection of materials with potential in sensible thermal energy. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, p. 1723-1729, 2010. Elsevier.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-liquid Equilibria Using UNIFAC.** Amsterdam: Elsevier, 1977.

GIL, A.; MEDRANO, M.; MARTORELL, I.; LÁZARO, A.; DOLADO, P.; ZALBA, B.; CABEZA, L. State of art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1 – Concepts, materials, and modellization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 31-55, 2010. Elsevier.

GMELHING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 178-193, 1993. American Chemical Society (ACS).

HASNAIN, S. M. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques. **Energy Conversion and Management**, v. 39, p. 1127-1138, 1998. Elsevier.

JAKOB, A.; GRENSEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): Revision and extension 5. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 7924-7933, 2006. American Chemical Society (ACS).

KENASARIN, M. M. Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage. **A Review Solar Energy**, v. 107, p. 553-575. Elsevier.

MA, G.; JIHE, S.; XIE, S.; WANG, Z.; JIA, Y. Solid-liquid phase equilibria of stearic acid and dicarboxylic acids binary mixtures as low temperature thermal energy storage materials. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 120, p. 60-71, 2018. Elsevier.

MA, G.; SUN, J.; ZHANG, Y.; JING, Y.; JIA, Y. Preparation and thermal properties of stearic acid – benzamide eutectic mixture/expanded graphite composites as phase change materials for thermal energy storage. **Powder Technology**, v. 342, p. 131-140, 2019. Elsevier.

MÁXIMO, G. J.; CARARETO, N. D. D.; COSTA, M. C.; DOS SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, A. J. A. On the solid-liquid equilibrium of binary mixtures of fatty alcohols and fatty acids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 366, p. 88-98, 2014. Elsevier.

ROBUSTILLO, M. D.; PARRA, D.; Meirelles, A. J. A.; PESSÔA FILHO, P. A. Solid-liquid equilibrium of binary and ternary systems formed by ethyl laurate, ethyl palmitate and n-decane. Experimental data and thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 426, p. 83-94, 2016. Elsevier.

SHARMA, A.; TYAGI, V. V.; CHEN, C. R.; BUDDHI, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 318-345, 2009. Elsevier.

WEI, D.; ZHANG, X.; LI, H.; Solid-liquid phase equilibrium study of n-octadecane + lauryl alcohol binary mixtures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 60, p. 94-97, 2013. Elsevier.

WEI, D.; HAN, S.; WANG, B. Solid-liquid phase equilibrium study of binary mixtures of n-octadecane with capric and lauric acid as phase change materials. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 373, p. 84-88, 2014. Elsevier.

WEI, D.; HAB, S.; SHEN, X. Sloid-lquid phase equilibria of (n-octadecane with myristic, and palmitic acid) binary mixtures used as phase change materials (PCMs). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 101, p. 7-11, 2016. Elsevier.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E and γ^∞. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, p. 1372-1381, American Chemical Society (ACS).

ZHANG, H.; BAEYENS, J.; CÁCERES, G.; DEGRÉVE J.; LV, Y. Thermal energy storage: recent developments and practical aspects. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, p. 1-40, 2016. Elsevier.