

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DE PROPRIEDADES DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DA MISTURA TERNÁRIA ACETONA-METANOL-ÁGUA ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES DO SEU PONTO DE ORVALHO

José Izaquiel Santos da Silva, Mestrando em Engenharia Química, UFSCar
Edilaisa Januário de Melo, Graduação em Engenharia Química, UFCG
Email: izaquiel22@yahoo.com.br

RESUMO

Este artigo trata da questão do equilíbrio líquido-vapor entre uma mistura ternária *Acetona-Metanol-Água*, enfatizando uma abordagem à simulação dos coeficientes de atividade dos componentes da mistura. Uma discussão destes coeficientes é feita de forma concisa, de maneira a contribuir para o seu bom entendimento. Foram feitas simulações do ponto de bolha, considerando os ajustes feitos por simulações em Excel e VBA.

PALAVRAS-CHAVE: equilíbrio líquido-vapor; mistura ternária; coeficientes de atividade.

ABSTRACT

This article addresses the question of equilibrium between a liquid-vapor ternary mixture Acetone-Methanol-Water, emphasizing an approach to the simulation of activity coefficients of components of the mixture. A discussion of these coefficients is done in a concise, so as to contribute to their good understanding. Simulations were made of bubble point, considering the adjustments made by simulations in Excel and VBA.

KEYWORDS: vapor-liquid equilibrium; ternary mixture; activity coefficients.

INTRODUÇÃO

Com a crescente necessidade de se ter cada vez mais projetos de processos, bem como do avanço da simulação de processos de separação pelo contato entre fases, observou-se que esses meios de expansão requerem cada vez mais estudos e desenvolvimentos quer seja na termodinâmica de sistemas químicos quer seja na análise econômica do processo. Logo, é indispensável o cálculo das composições das fases em equilíbrio.

Nos processos de destilação e de extração líquido-líquido são de particular interesse os dados de equilíbrio líquido-vapor e de equilíbrio líquido-líquido para uso nas equações de balanço de massa e de energia dos equipamentos (FILHO, 1993)

Desta forma é preciso estar atento a metodologias que facilitem a obtenção dos dados de equilíbrio. Assim, os dados de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido podem ser obtidos experimentalmente, com um custo relativamente elevado, ou podem ser calculados a partir de informações a respeito dos componentes da mistura e suas interações binárias. Com este conceito, pode-se enfatizar a abordagem *gama-fi*, que pode vir através de modelos de concentração local, conhecidos como NRTL, WILSON, UNIQUAC, etc.. Quando as informações a respeito dos componentes e suas interações são limitadas, costuma-se recorrer a

métodos de predição por contribuição de grupos. Assim é possível calcular as propriedades termodinâmicas que aparecem nas equações representativas do equilíbrio. FREDENSLUND e GMEHLING (1977), em sua teoria, mostram informações básicas sobre os métodos de contribuição de grupos ASOG e UNIFAC, possibilitando o cálculo de propriedades de equilíbrio líquido-vapor de forma robusta. TOCHIGI e KOJINA (1979) e FREDENSLUND e GMEHLING (1977), respectivamente, desenvolveram as tabelas originais dos pares de parâmetros de interações energéticas necessárias para o cálculo dos coeficientes de atividade moleculares para alguns sistemas de misturas.

Calcular, tratar e analisar os coeficientes de atividade é uma tarefa difícil e repudiada por muitos, apesar da sua enorme utilidade. Isto se deve, provavelmente, ao tratamento teórico dado à *Energia Livre de Gibbs em Excesso*, da qual o coeficiente de atividade é derivado, que não é um dos pontos mais digestivos da físico-química (PRAUSNITZ et al., 1986)

Mas os coeficientes de atividade são imprescindíveis para que muitas operações da indústria química e afins possam transcorrer de forma controlada.

Para que se entenda melhor a idéia destes coeficientes, os conceitos de equilíbrio numa mistura binária ideal se fazem necessários. A idéia de linearidade e idealidade freqüentemente está associada, por exemplo, para gases ideais, a pressão e o volume, quando um ou outro estiver constante, estão relacionados de uma maneira linear com a temperatura (equação de Clapeyron), que é a equação dos gases ideais (SALVAGNINI, 2010).

Esta mesma idéia de relação entre idealidade e linearidade simples inspirou o químico francês François Marie Raoult (1830-1901) a estabelecer a lei que leva o seu nome. Ele tinha observado que para certas misturas de dois líquidos miscíveis, tais como alguns hidrocarbonetos, a volatilidade de cada um não é afetada pela presença do outro componente. Em tais casos, o ponto de ebulição de uma mistura com 50% em números de mols de cada um dos componentes, por exemplo, seria no meio do intervalo compreendido entre os pontos de ebulição de cada um dos componentes puros (A ferve a 100 °C e B a 80 °C, a mistura meio a meio ferveria a 90 °C). Se fosse realizada uma destilação simples, como, por exemplo, aquela que é feita com o balão de destilação no laboratório de química orgânica, o grau de separação obtido seria somente dependente da pressão de vapor dos componentes puros na temperatura do trabalho (p_A^0 e p_B^0). Tudo isto pode ser traduzido em linguagem matemática pela seguinte relação linear:

$$p_A = p_A^0 x_A \quad (1)$$

A pressão parcial do componente A na fase vapor em equilíbrio com o líquido, P_A , está linearmente relacionada com a fração molar de A na fase líquida (x_A).

Observa-se que na expressão da Lei de Raoult, a pressão parcial de A, que é um meio de expressar a concentração de A na fase vapor formada em cima da fase líquida quando estas entram em equilíbrio, está diretamente relacionada com a fração molar do mesmo componente na fase líquida. Ela é uma espécie de ponte que liga a composição das duas fases.

Se for admitido que o vapor formado acima da superfície líquida é um gás ideal e, também, se comportar como mistura ideal, valerá a lei de Dalton, outra relação linear entre a fração molar de A no vapor e a sua pressão parcial:

$$p_A = p y_A \quad (2)$$

Se um ajuste for feito nas equações (1) e (2), acarretará numa importante relação termodinâmica:

$$y_A = \frac{p_A^0 x_A}{p} \quad (3)$$

Esta equação caracteriza a relação entre as frações molares das duas fases quando tudo é ideal.

Então há a necessidade do entendimento da situação real, para que se tenha um processo de forma real, como acontece. Então alguns conceitos de misturas binárias reais devem ser introduzidos. Estas relações se aplicam somente para misturas de líquidos que são similares na sua estrutura química, tal como a mistura benzeno com tolueno. Porém a realidade se mostra bem diferente; a maioria das misturas líquidas que são encontradas na prática tem um comportamento que foge muito ao ideal. Se a volatilidade do etanol numa solução aquosa diluída for analisada, observa-se o crescimento desconcertante desta volatilidade. A qual é, várias vezes, maior do que a predita pela Lei de Raoult. É como se a volatilidade fosse "ativada".

Este fato se deve às diferentes estruturas moleculares da água e do etanol. A água é altamente polar, tem em suas moléculas uma forte má distribuição de cargas elétricas. Já o etanol, é meio indefinido, parte da molécula é polar e a outra parte pouco polar como um hidrocarboneto (os hidrocarbonetos alifáticos são exemplos de substâncias pouco polares). Enquanto parte da molécula do etanol tem grande afinidade pela água, a outra tem uma verdadeira aversão, portanto, o etanol não é muito semelhante à água. Decorre disto que a água tende a expulsar o etanol da solução, por isso a sua volatilidade (a do etanol) aumenta. Este efeito é mais pronunciado quando a solução é diluída em etanol; uma molécula de etanol está rodeada quase que somente de água, ela se torna uma espécie estranha na mistura e a consequência é dramática, a tendência de ser expulsa é muito grande e então a volatilidade cresce muito.

Logo se faz necessário uma correção na equação (3), de forma que esta satisfaça as condições de realidade do sistema. Assim, coloca-se ali um coeficiente que corrige ou faça a equação em questão ser aplicável para misturas reais.

Há a introdução do *coeficiente de atividade* (γ), de modo que a equação (3) torna-se:

$$y_A = \frac{\gamma_A p_A^0 x_A}{p} \quad (4)$$

Logo surge a necessidade de se calcular estes coeficientes de atividade, os quais são tidos como difíceis de cálculo. Mas na literatura existem algumas correlações que permitem um cálculo bem satisfatório destes coeficientes. Neste artigo, usou-se a Equação de Wilson para o cálculo destes coeficientes. Muitas correlações termodinâmicas para o cálculo destes coeficientes podem ser encontradas em REID (2001) e PERRY (1999).

A Figura 01 mostra algumas correlações para o cálculo dos coeficientes de atividades de uma mistura binária.

Type of equation	Adjustable parameters	Equations in binary form
Margules	$\bar{A}_{12}$ $\bar{A}_{21}$	$\ln \gamma_1 = [\bar{A}_{12} + 2(\bar{A}_{21} - \bar{A}_{12})x_1]x_2^2$ $\ln \gamma_2 = [\bar{A}_{21} + 2(\bar{A}_{12} - \bar{A}_{21})x_2]x_1^2$
van Laar	A_{12} A_{21}	$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$ $\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$
Wilson	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$ $\lambda_{21} - \lambda_{22}$	$\ln \gamma_1 = -\ln (x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$ $\ln \gamma_2 = -\ln (x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$
where $\Lambda_{12} = \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp \left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right)$ $\Lambda_{21} = \frac{v_1^L}{v_2^L} \exp \left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right)$ v_i^L = molar volume of pure-liquid component i λ_{ij} = interaction energy between components i and j , $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$		

FIGURA 01: Correlações para o cálculo dos coeficientes de atividade de uma mistura binária.

Fonte: PERRY, 1999.

Na Figura 02, são mostradas algumas expressões que servem para o cálculo dos coeficientes de atividade para uma mistura multicomponente. Estas misturas se caracterizam pelo seu comportamento complexo, exigindo que haja uma inclusão de alguns parâmetros nos cálculos destes coeficientes.

Name	Molar excess Gibbs energy	Activity coefficient for component i
Wilson	$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right)$	$\ln \gamma_i = - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}}$
NRTL	$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k}$	$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right)$
UNIQUAC†	$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right)$	$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}}$ where $\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k} \quad \text{and} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k}$

FIGURA 02: Equações para o cálculo dos coeficientes de atividade de uma mistura multicomponente.

Fonte: REID, 2001.

METODOLOGIA UTILIZADA

A metodologia usada é referente à simulação do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) para uma mistura ternária *Acetona-Metanol-Água*. Foram usados dados do KDB (Korea Data Bank: <http://www.thermo.com/research/kdb/>), o qual é um banco de dados da Coreia do Sul, referente a dados de componentes puros e sistemas de misturas.

A correlação utilizada foi a de Wilson para misturas multicomponentes. Esta correlação é muito requisitada devido a sua boa precisão nos cálculos envolvidos.

O Excel com o Visual Basic for Applications (VBA) foram utilizados para a simulação do ELV da referida mistura. De acordo com as propriedades de cada componente, a acetona é o componente mais volátil, em seguida surge o metanol. Logo a água nessa mistura é o componente mais pesado. Com isso, adotou-se a acetona como sendo o componente (1), o metanol como o (2), e a água (3). Assim torna-se mais fácil e direta a referência à mistura.

Os resultados obtidos serviram como base de comparações com dados da literatura, e com isso foi feito o melhor ajuste destes resultados.

Os resultados foram obtidos na pressão de um atm e na temperatura de 355 K, com a constante dos gases, R, no valor de 1,98 cal.mol⁻¹.K⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são referentes à simulação do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) para uma mistura ternária *Acetona-Metanol-Água*. Na Figura 03, há uma planilha Excel, onde se verificam os resultados de forma explícita.

Os coeficientes de atividade teóricos de cada componente na mistura foram obtidos do KDB. Os mesmos se encontram nas células K21, L21 e M21.

Os coeficientes de atividade calculados e ajustados pela simulação usando o SOLVER do Excel foram iguais aos calculados pela rotina programada no VBA, os quais estão representados na mensagem gerada ao clicar no botão de comando (destaque vermelho na planilha) programado para dar partida ao cálculo simulado.

Os resultados foram satisfatórios, tornando evidente que o Excel e VBA são ferramentas poderosas na Engenharia, pois é de fácil entendimento e bem eficiente.

A equação de Wilson utilizada é de grande valor para a Engenharia Química, haja vista que produz resultados bem robustos.

Com os coeficientes de atividade conhecidos, agora basta apenas calcular a composição de equilíbrio pela equação (4). Assim estará finalizada a etapa de conhecimento da composição da mistura em ELV. Desta forma, a composição de cada componente no equilíbrio (nas condições de operação) está disponível nas células H21, I21 e J21 (fração molar de cada componente na fase líquida em equilíbrio com a fase vapor), e nas células N21, O21 e P21 (fração molar de cada componente na fase vapor em equilíbrio com a fase líquida).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
2	Esta planilha serve para calcular o coeficiente de atividade para uma mistura multicomponente, através da equação de Wilson, para o sistema:															1 Acetona
3																2 Metanol
4	T (K) 355,00 P (kPa) 101,3 R (cal/mol.K) 1,98															3 Água
6	Dados (KDB)															
7	Acetona			Metanol			Água			Parâmetros de interação binária: $\lambda_{ij} - \lambda_{ji}$ cal/mol						
8	V_c (m ³ /kg.mol)	T_c (K)	P^{sat} (kPa)	V_c (m ³ /kg.mol)	T_c (K)	P^{sat} (kPa)	V_c (m ³ /kg.mol)	T_c (K)	P^{sat} (kPa)	1 2 3						
9	2,09E-01	5,08E+02	226,37	1,17E-01	5,13E+02	192,98	5,60E-02	6,47E+02	51,08	1 0 -114,4047 344,3346						
10										2 545,2942 0 82,9876						
11										3 1482,2133 520,6458 0						
12	P^{sat}_r	$\omega_{teórico}$	V_s (m ³ /kg.mol)	P^{sat}_r	$\omega_{teórico}$	V_s (m ³ /kg.mol)	P^{sat}_r	$\omega_{teórico}$	V_s (m ³ /kg.mol)							
13		3,04E-01	8,12E-02		5,56E-01	4,25E-02		3,44E-01	1,92E-02							
14	Z_c	$\omega_{calculado}$	P_c (kPa)	Z_c	$\omega_{calculado}$	P_c (kPa)	Z_c	$\omega_{calculado}$	P_c (kPa)							
15	2,33E-01		4,70E+03	2,22E-01		8,08E+03	2,30E-01		2,21E+04							
16																
17	Calcular															
19	Dados para o cálculo da pressão de vapor (KDB)															
20		A	B	C	D	Dados do equilíbrio líquido-vapor										
21	Acetona	-7,86E+00	-5,78E+03	6,70E+01	7,10E-06	x_1	x_2	x_3	γ_1	γ_2	γ_3	y_1	y_2	y_3		
22	Metanol	-9,37E+00	-7,03E+03	7,91E+01	7,99E-06	0,0023	0,1802	0,8175	5,6162	1,5807	1,0384	0,0294	0,5425	0,4281		
23	Água	-7,34E+00	-7,28E+03	6,70E+01	4,16E-06	Σx_i	$y_i P = x_i \gamma_i P_{vpi}$							Σy_i		
24						1								0,999999		
25	Coef Atividade_componente(1) = 5,61620871995136 Coef Atividade_componente(2) = 1,58074194187961 Coef Atividade_componente(3) = 1,03843419986811 OK															

FIGURA 03: Planilha Excel/VBA com os resultados da simulação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FILHO, L. C. **Predição do equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido por contribuição de grupos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, 1993. 115p.

FREDESNLUND, A.; GMEHLING, J. **Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC**. Elsevier, Amsterdam, Netherlands. 1977.

PERRY, R. H.; BENSKOW, L. R.; BEIMESCH, W. E.; et al. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1999.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria**. 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1986).

REID, R. C.; PRAUSNITZ, K. M.; SHERWOOD, T. K. **The Properties of Gases and Liquids**, 3th ed., New York, McGraw Co., 2001.

SALVAGNINI, W. **Não Tenha Medo do Coeficiente de Atividade**. (EPUSP-UNIP). Disponível em <http://collatio.tripod.com/regeq/regeq1wi.htm>, acessado em Outubro/2010.

TOCHIGI, K.; KOJIMA, K. **Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method**. Elsevier, Amsterdam, Netherlands. 1979.