



**II CONEPETRO**

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

## ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR À TEMPERATURA CONSTANTE DE UMA MISTURA BINÁRIA ETANOL E ÁGUA

Thales Cainã dos Santos Barbalho<sup>1</sup>; Jéssyca Emanuella Saraiva Pereira<sup>1</sup>; Makezia Mayara da Costa Freitas<sup>1</sup>; Ana Laura Oliveira de Sá Leitão<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química –  
[jessycaemanuella@hotmail.com](mailto:jessycaemanuella@hotmail.com) [tbarbalhoeq@live.com](mailto:tbarbalhoeq@live.com) [makeziamayara@hotmail.com](mailto:makeziamayara@hotmail.com) [analaorasaleitao@hotmail.com](mailto:analaorasaleitao@hotmail.com)

### RESUMO

O etanol, amplamente utilizado em indústrias químicas, farmacêuticas e de combustíveis, é uma substância obtida através da fermentação de amido e de açúcares. Quando misturada com água, resulta na formação de um azeótropo de difícil separação. No transcorrer dos anos foram realizados muitos estudos sobre o Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) dessa mistura, nos quais não se pode ter certeza de boas práticas laboratoriais terem sido realizadas. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objeto avaliar a consistência dos dados experimentais para o equilíbrio isotérmico do sistema Etanol (1) e Água (2). Os dados obtidos na literatura foram submetidos aos testes de área e dos desvios, bem como foi realizada uma predição utilizando o modelo de coeficiente de atividade UNIFAC aliado a EDE de Soave-Redlich-Kwong (SRK) com associação Cubic-Plus-Association (CPA) e também o modelo de EDE Soave-Redlich-Kwong (SRK) combinada com a regra de mistura MHV2 para descrever ambas as fases do sistema e por último o modelo de cálculo do coeficiente de atividade com a equação de Hildebrand & Scatchard. Os dados experimentais se mostraram consistentes termodinamicamente, onde o teste de área obteve razões de 0,81901 e o teste dos desvios obteve desvios de composição de vapor de 0,00833. Quando aplicado o primeiro modelo, verifica-se que este conseguiu descrever de maneira satisfatória os dados, porém o segundo apresentou um menor desvio, sendo este o modelo o que melhor descreveu o equilíbrio do sistema binário. Analisando o modelo Hildebrand & Scatchard observou-se que o mesmo não descreve adequadamente os dados experimentais.

Palavras-chaves: ELV, etanol, água, UNIFAC.

### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o etanol apresenta um papel importante para o setor industrial, especialmente, para a indústria de combustíveis, atuando como componente da gasolina. Destacam-se ainda, as aplicações nas indústrias químicas e farmacêuticas. Essa substância quando misturada à água, origina a

formação de um azeótropo de difícil separação [MACIEL, 2012].

Dentre os processos de separação empregados na indústria química, a destilação é considerada como um dos mais importantes. A separação dos componentes de uma mistura nestes processos requer um conhecimento do comportamento das fases, líquida e vapor, em equilíbrio [OLIVEIRA *et al.*, 2012].

**www.conepetro.com**  
**.br**

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)

A modelagem e simulação, reduzem as operações onerosas despendidas no desenvolvimento em escala industrial, tornando-se, portanto, um método essencial para a avaliação dos processos [GUERRA, 2010].

Para tanto, é necessário o conhecimento de propriedades termodinâmicas que permitam caracterizar e descrever o comportamento do sistema como um todo. Para que essa etapa ocorra de modo satisfatório é de suma importância que todas as suas análises e decisões se baseiem em dados de maior confiança, entre os quais se podem citar os obtidos através do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).

O presente trabalho tem como objetivo estudar a modelagem e simulação do sistema binário Etanol-Água à altas pressões e temperatura constante ( $T=423,15$  K).

## 2. METODOLOGIA

Para modelagem e simulação termodinâmica do sistema binário Etanol 1 – Água 2, sob condições de temperatura constante, foi extraído da literatura um conjunto de dados experimentais apresentado no trabalho de Barr-David e Dodge [1959].

A Tabela 1 apresenta os dados de equilíbrio para um  $T = 423,15$  K.

Tabela 1: Dados experimentais isotérmicos de ELV para o sistema binário Etanol + Água

T (K)	P (KPa)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>
423,15	475,7175	0	0
423,15	558,4753	0,018	0,159
423,15	627,4229	0,048	0,288
423,15	703,2652	0,084	0,367
423,15	779,1075	0,155	0,438
423,15	806,6866	0,184	0,458
423,15	827,3708	0,232	0,49
423,15	841,1604	0,264	0,503
423,15	841,1604	0,326	0,528
423,15	848,0551	0,34	0,535
423,15	896,3184	0,463	0,6
423,15	917,0027	0,572	0,658
423,15	930,7922	0,648	0,704
423,15	930,7922	0,717	0,749
423,15	958,3712	0,781	0,797
423,15	985,9503	0,862	0,862
423,15	985,9503	0,923	0,919
423,15	985,9503	0,966	0,961
423,15	982,8545	1	1

### 3.1. Teste de consistência dos dados experimentais

Para estes testes foram utilizadas duas ferramentas distintas, o *Excel* e *CONSIST* para o teste de área e desvios, respectivamente. Os dados experimentais são analisados a fim de verificar se os mesmos possuem consistência termodinâmica ou não. Neste estudo, o teste foi desenvolvido para um sistema binário de Etanol 1 e Água 2, à temperatura constante.

### 3.1.1 Teste da área

Para a determinação da consistência dos dados experimentais foi aplicado o teste de consistência das áreas. Este teste será aplicado assumindo a fase vapor ideal. Desta forma, tem-se que avaliar apenas os coeficientes de atividade ( $\gamma$ ) a partir dos dados experimentais de ELV, isto é, temperatura ( $T$ ), pressão ( $P$ ), fração da fase líquida ( $x$ ) e fração fase sólida ( $y$ ).

$$\gamma_i = \frac{y_i \phi_i P}{x_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} poy_i} \quad [1]$$

Em que  $x_i$  e  $y_i$  são as frações molares do componente  $i$  nas fases líquida e vapor, respectivamente;  $\gamma_i$  é o coeficiente de

atividade do componente  $i$ ;  $P_i^{sat}$  corresponde a pressão de saturação do componente  $i$ ;  $P$  é a pressão total do sistema;  $\phi_i$  representa o coeficiente de fugacidade da fase vapor calculada a partir de uma equação de estado em função de  $P$ ,  $T$ ,  $y$ ;  $\phi_i^{sat}$  corresponde ao coeficiente de fugacidade da fase vapor para o componente puro  $i$ , à pressão de saturação; esta correlação  $poy_i$  normalmente se pode negligenciar, sendo então,  $poy_i \sim 1$ .

A análise da consistência dos dados do ELV baseia-se na razão entre as áreas da curva acima e abaixo de  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  igual a zero, e deve ser maior 0,7. Para uma descrição mais detalhada quanto a consistência dos dados, segue a Tabela 2:

Tabela 2: Critério de qualidade dos dados de ELV baseado no teste de consistência dos desvios\* e da área.

Classe	$\Delta T$ ou $\Delta P^{**}$ (%)	A/B	Definição
A	<0,25	0,95-1,00	Dados precisos, adequados para qualquer uso
B	0,25-0,50	0,90-0,95	Bons dados, aplicáveis para projeto e correlação
C	0,50-1,00	0,80-0,90	Aplicáveis para trabalhos onde alta precisão não é requerida
D	1,00-2,00	0,70-0,80	Podem ser aplicados, mas com bastante precaução
E	>2,00	<0,70	Inaceitáveis, sugere-se estimar o ELV por outro caminho

\* O desvio absoluto médio em  $y$  deve ser menor que 0,01 para dados consistentes ( $\Delta y_i < 0,01$ )

\*\* Desvio relativo.

### 3.1.2 Teste dos desvios utilizando o CONSIST

O programa computacional *CONSIST* fornece os desvios relativos do cálculo da composição da fase vapor em relação aos dados experimentais, além de fornecer parâmetros importantes como os coeficientes de fugacidade e atividade. Para obtenção dos desvios e dos demais parâmetros, é necessário fornecer dados de entrada P-x-y para dados isotérmicos, temperatura crítica, pressão crítica, parâmetro de solvatação, parâmetro de associação, momento dipolo, fator de compressibilidade crítico e raio de giração médio.

### **3.2. Predição dos dados de ELV**

Na predição dos dados isotérmicos do ELV o software escolhido foi o SPECS e dois modelos de cálculos foram testados para o sistema em estudo. O primeiro é o modelo de coeficiente de atividade UNIFAC 1 combinado com a EDE de Soave-Redlich-Kwong (SRK) com associação Cubic-Plus-Association (CPA) com uma abordagem  $\gamma\text{-}\phi$ , o segundo modelo com uma abordagem  $\phi\text{-}\phi$ , onde será utilizada uma EDE do tipo Soave-Redlich-Kwong (SRK) que irá calcular os parâmetros de ambas as fases combinada com a regra de mistura MHV2. O terceiro é o

modelo de Hildebrand & Scatchard, que irá estimular os coeficientes de atividade. Finalmente, irá se verificar se os modelos aplicados descrevem satisfatoriamente os dados experimentais através de gráficos e do cálculo de erros relativos.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1. Teste de consistência dos dados experimentais**

#### 3.1.1. Teste da área

A Figura 1 representa graficamente o teste de consistência de área para o sistema Etanol 1-Água 2 à temperatura constante.

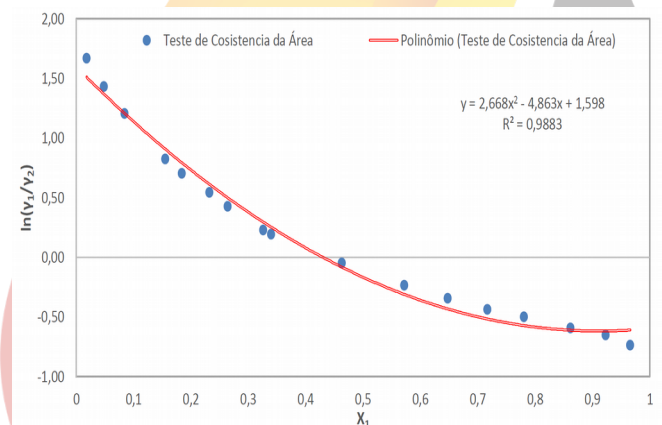


Figura 1: Teste de consistência de área para o sistema Etanol 1-Água 2 a 423,15K

A consistência dos dados de ELV foi encontrada pela razão entre as áreas A1 (acima da curva) e A2 (abaixo da curva) como mostra a Figura 1, através do método integral ou também pelo método do trapézio. O

resultado da razão entre as áreas foi 0,81 se mostrando consistente, confirmando assim, a adequação desses dados experimentais com as leis termodinâmicas.

### 3.1.2. Teste de Consistência dos Desvios

Uma outra maneira de estudo de consistência de dados é a análise de desvio, utilizando o software CONSIST, no qual foi possível obter os desvios relativos para o cálculo da fase vapor em comparação aos dados experimentais através das interações realizadas pelo programa. Para os dados se mostrarem consistentes os desvios calculados devem ser menores que 0,01.

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para o sistema em estudo através do CONSIST, onde foi verificado um erro relativo de 0,00833 confirmando, que os dados experimentais são consistentes.

Tabela 3: Teste de consistência de desvios para o sistema Etanol 1-Água 2.

Desvio	Isotérmico
DESVIO P	0,06493
DESVIO y	0,00833

### 3.2. Predição do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária

Para a predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor, plotou-se os dados calculados e estes foram comparados aos dados experimentais para o sistema binário estudado. O primeiro modelo estudado utilizou uma abordagem gama/phi onde a fase vapor foi descrita EDE de Soave-Redlich-Kwong (SRK) com associação Cubic-Plus-Association (CPA) e os coeficientes de atividade foram calculados pelo modelo UNIFAC 1 coeficiente como pode ser verificado na Figura 2.

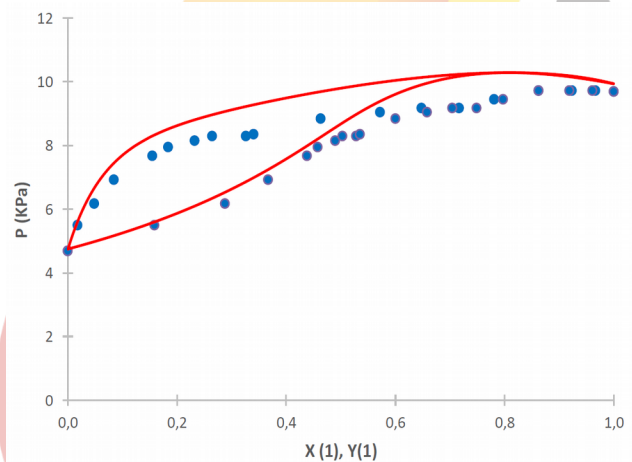


Figura 2: Comparação dos dados experimentais (●) e dos dados calculados pelo modelo SRK+CPA+ UNIFAC (—) para o ELV da mistura etanol 1 e água 2 a temperatura de 423,15 K.

O modelo UNIFAC 1 coeficiente descreve razoavelmente os dados experimentais, como mostra a Figura 2.

Utilizando uma segunda abordagem,  $\phi$ - $\phi$ , onde ambas as fases utilizaram a mesma

EDE do tipo SRK, combinada com a regra de mistura MHV2, que utiliza o modelo UNIFAC 3 coeficientes para calcular o coeficiente de atividade, constatou-se que o modelo é capaz de prever os dados de equilíbrio do sistema estudado, como pode ser observado na Figura 3.

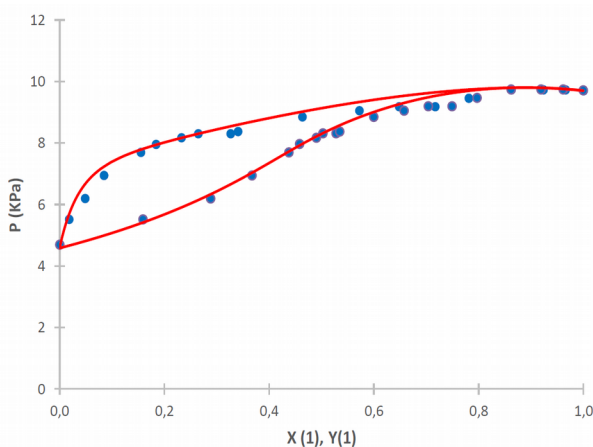


Figura 3: Comparação dos dados experimentais (●) e dos dados calculados pelo modelo SRK+MHV2 (—) para o ELV da mistura Etanol 1 e Água 2 a temperatura de 423,15K.

De maneira geral, as interpretações das Figuras 2 e 3 são análises qualitativas em relação a predição de dados de equilíbrio e em comparação aos dados experimentais colhidos da literatura. Verifica-se que o modelo UNIFAC 3 coeficiente aliado a EDE SRK com regra de mistura melhor prediz os dados experimentais, como pode ser visualizado na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados dos desvios relativos (%) em relação aos dados experimentais

Modelo	Erro Y1 (%)	Erro P (%)
SRK+CPA+UNIFAC 1 coef. T=423,15 K	2,86	1,14
SRK+UNIFAC 3 coef. T=423,15 K	0,93	1,18

O modelo de Hildebrand & Scatchard não se adequa para descrever os dados experimentais. Isto deve-se ao fato de que a equação de Hildebrand & Scatchard é indicada para sistema com soluções regulares, onde estas são definidas como aquela cuja variação da entropia é a mesma que a de uma solução ideal, entretanto para uma solução regular de Hildebrand está variação não é nula. Assim, como o sistema em estudo é uma solução não ideal, esta equação não se aplica para o cálculo do coeficiente de atividade.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do que foi estudado é possível verificar que os dados experimentais ELV obtidos na literatura para o sistema binário Etanol 1-Água 2 apresentam bons resultados e são consistentes termodinamicamente segundo a classificação de Smith, Van Ness e Abbott (1996).



**II CONEPETRO**

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Na predição dos dados realizada para os modelos SRK+CPA+UNIFAC e SRK+MVH2+UNIFAC, observou-se que os mesmos se mostram satisfatórios, no entanto, o modelo que melhor descreveu os dados foi SRK+MVH2+UNIFAC. Já na predição utilizado o modelo de Hildebrand & Scatchard verificou-se que este não se adequa para descrever os dados experimentais.

## 5. REFERENCIAS

MACIEL, J. C. S. L. *Estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema água+etanol+líquido iônico visando a separação do álcool anidro*. 2012, 128p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN.

OLIVEIRA, H. M. N. *et al. Vapor-Liquid Equilibria for pentane+dodecane and heptane+dodecane at low pressures*. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 47, p.1384-1387, 2002.

GUERRA NETO, D. B. *Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões para sistemas de hidrocarbonetos assimétricos*. 2010, 100p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN.

BARR-DAVID, F., DODGE, B. F., 1959, *Vapor-liquid Equilibrium at High Pressures*, J. Chem. Eng. Data, 4, 104-110.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, New York: Editor McGraw-Hill; 5ª ed., 1996.



[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)