

Estimativa de parâmetros aplicado ao equilíbrio líquido-vapor do sistema binário 2-metiltetrahydrofurano e ácido acético

Parameter estimation applied to the vapor–liquid equilibrium of the binary system 2-methyltetrahydrofuran and acetic acid

João Lucas Borges de Carvalho Amaral¹, Pablo Jony Vilhena da Silva¹, Patricia de Vasconcelos Campos¹, Dilson Nazareno Pereira Cardoso¹, Emerson Cardoso Rodrigues¹, Josiel Lobato Ferreira^{1*}

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a estimativa dos coeficientes de atividade do sistema binário 2-metiltetrahydrofurano e ácido acético através dos modelos de Wilson e NRTL para dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor disponíveis na literatura. Esses modelos matemáticos são baseados na energia de Gibbs molar em excesso, como uma função da fração molar de líquido através da qual a relação do coeficiente de atividade é calculada para cada componente do sistema. A fim de avaliar o desempenho dos modelos utilizados, foi calculado a volatilidade relativa e o coeficiente de atividade em função da fração molar a partir dos modelos Wilson e NRTL e comparados com os dados experimentais encontrados na literatura. Os parâmetros de Wilson e NRTL foram determinados a partir de um ajuste não linear no software *Wolfram Mathematica*, os resultados encontrados para os respectivos modelos foram apresentados graficamente e comparados com os resultados da literatura simulados através do programa Aspen HYSYS.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-vapor; Wilson; NRTL; 2-Metiltetrahydrofurano; ácido acético;

ABSTRACT

In this work, the activity coefficients of the binary system 2-methyltetrahydrofuran and acetic acid were estimated using Wilson and NRTL models for experimental vapor-liquid equilibrium data available in the literature. These mathematical models are based on the excess molar Gibbs energy, as a function of the molar fraction of liquid through which the activity coefficient ratio is calculated for each component of the system. In order to evaluate the performance of the models used, the relative volatility and the activity coefficient as a function of the molar fraction were calculated from the Wilson and NRTL models and compared with the experimental data found in the literature. The Wilson and NRTL parameters were determined from a non-linear fit in the *Wolfram Mathematica* software, the results found for the respective models were presented graphically and compared with the literature results simulated using the Aspen HYSYS program.

Keywords: Vapor-liquid equilibrium; Wilson; NRTL; 2-Methyltetrahydrofuran; acetic acid;

¹1. Universidade Federal do Pará
*E-mail: jlobato@ufpa.br

INTRODUÇÃO

O ácido acético e seus derivados têm utilidade em diversos setores industriais, se tornando uma das maiores commodities química do mundo. É utilizado para a produção de polímeros, na indústria farmacêutica (por exemplo para a produção de ácido acetilsalicílico), e na indústria alimentícia como agente acidulante, conservante e aromatizante (ROMÁN-RAMÍREZ e LEEKE, 2016). A separação do ácido acético da água é um obstáculo industrial que tem gerado alerta governamental, pois a recuperação do ácido acético tem interferência na economia de produtos e significados importantes para a proteção ambiental e utilização de recursos.

Estudos com solventes estão sendo desenvolvidos, para que sejam utilizados como substitutos dos solventes orgânicos tradicionais, pois a utilização destes não causam efeito ou tem efeito mínimo, não são tóxicos e são biodegradáveis (PARSANA e PARIKHV, 2016). O 2-metiltetrahydrofurano (2-MeTHF) é um líquido que apresenta baixa solubilidade em água, baixo ponto de ebulição e é estável à temperatura ambiente e pode ser obtido de fontes renováveis (PENIDO, 2022). Sua origem é advinda do furfural produzido naturalmente em resíduos agrícolas comuns. O 2-MeTHF tem aplicabilidade nas reações organometálicas, reações de hidreto de lítio e reações de Grignard. O mesmo é utilizado como substituto do Tetrahydrofurano (THF) em processos químicos organometálicos e bifásicos, pois é parcialmente miscível em água, não necessitando da adição de um outro solvente para separação do produto desejado na fase orgânica. O 2-MeTHF tem vantagens como degradabilidade e toxicidade baixas comparadas aos principais solventes éteres tradicionais (AYCOCK, 2007).

Ressalta-se, também, que dados aprimorados relacionados às propriedades de misturas aquosas, da mesma maneira que relativos ao equilíbrio de fases de mistura, são imprescindíveis, para criação de sistemas de separação eficientes. PARSANA e PARIKH (2018), disponibilizaram dados binários experimentais de equilíbrio líquido-vapor de um sistema contendo 2-MeTHF/ácido acético. Este trabalho tem por objetivo a estimativa dos coeficientes de atividade da mistura binária 2-MeTHF/ácido acético utilizando modelos moleculares para a correção da não idealidade da fase líquida: Wilson e NRTL (Non-Random-Two-Liquid) através do software *Wolfram Mathematica*.

MATERIAIS E MÉTODOS

PARSANA e PARIKH (2018) determinaram através da ebulliometria, dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para o sistema isobárico 2-MeTHF/ácido acético na pressão de 101,3 kPa. Os dados foram submetidos a teste de consistência de Herington e teste ponto a ponto de Van Ness. No presente trabalho, para a estimativa dos coeficientes de atividade da fase líquida, dois modelos foram utilizados, Wilson e NRTL. Nestes modelos, a energia de interação entre as moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binários, que são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais.

Lei de Raoult modificada

O modelo mais simplificado de representação do equilíbrio líquido-vapor é a Lei de Raoult, que considera que a fase vapor tem comportamento igual a uma mistura de gases ideais e a fase líquida tem comportamento igual a uma solução ideal. Para este caso, os resultados só representarão a realidade em sistemas de separação com baixas pressões a moderadas, com espécies químicas de tamanhos diferentes e de mesma natureza química (CORRÊA *et al.*, .2010). A lei de Raoult é representada pela Equação (1):

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (1)$$

em que y_i é a fração molar da espécie i na fase vapor; P é a pressão total do sistema, x_i a fração molar da espécie i na fase líquida e P_i^{sat} a pressão de saturação da espécie i .

Entretanto para obtenção de um modelo mais realista considerando a não idealidade de soluções na fase líquida utiliza-se a lei e Raoult modificada, essa alteração faz a introdução de um coeficiente de atividade da espécie i (γ_i) que é função da temperatura e da composição.

A Equação (2) representa da Lei de Raoult modificada:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2)$$

A partir da Equação (2) pode-se escrever as relações para sistemas binários:

$$\begin{aligned} y_1 P &= x_1 \gamma_1 P_1^{sat} \\ y_2 P &= x_2 \gamma_2 P_2^{sat} \end{aligned} \quad (3, 4)$$

Somando as Equações (3) e (4) e sabendo-se que $x_2 = 1 - x_1$ é obtida uma expressão em função apenas da fração molar do componente 1 na fase líquida, das pressões de saturação e do coeficiente de atividade expressa pela Equação (5):

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + (1 - x_1) \gamma_2 P_2^{sat} \quad (5)$$

As pressões de saturação são calculadas através da Equação de Antoine, $\ln P_i^{sat} (kPa) = A_i - \frac{B_i}{T(K) + C_i}$, as constantes A, B e C são relacionadas especificadamente para cada componente da solução. Seus valores para os componentes estudados, juntamente com os seus respectivos volumes molares são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 – Constantes de Antoine e volume molar para 2-MeTHF e ácido acético.

Componente	Constantes de Antoine			Volume Molar (cm ³ /mol)
	A	B	C	
2-MeTHF	13,7005	2706,71	-55,3	100,8595
Ácido acético	15,0694	3580,79	-48,5	57,488

Fonte: Adaptado de POLING *et al.* (2012).

Função de Gibbs de excesso

A diferença entre uma propriedade termodinâmica de uma mistura real a uma dada temperatura, pressão e composição e a mesma propriedade calculada para uma mistura ideal nas mesmas condições é denominada propriedade de excesso (PRAUSNITZ *et al.*, 1998).

Para a função de Gibbs molar em excesso, G^E , tem-se:

$$G^E = G - G^{ideal} \quad (6)$$

A relação entre os coeficientes de atividade, γ_i , com a função de Gibbs molar em excesso segundo (PRAUSNITZ *et al.*, 1998), é descrita pela Equação (7):

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (7)$$

Modelos para o cálculo do coeficiente de atividade

O objetivo de um modelo de atividade é expressar as propriedades de uma mistura de dois ou mais líquidos em termos das forças intermoleculares e propriedades estruturais (tamanho, forma e orientação molecular) desses líquidos, dispondo de informações experimentais dos líquidos puros presentes na mistura (ARAÚJO, 2019).

Modelo de Wilson

O primeiro modelo fundamentado nas considerações moleculares foi apresentado por WILSON (1964), tendo a equação da energia livre de Gibbs em excesso expressa pela Equação (8) e os coeficientes de atividades pelas Equações (9) e (10):

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} &= -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \\ \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \end{aligned} \quad (8-10)$$

Os parâmetros Λ_{12} e Λ_{21} serão objetos de estudo no qual a partir de dados experimentais com diferentes temperaturas, será realizado um procedimento de minimização da função objetivo a modo de se obter valores estimados para Λ_{12} e Λ_{21} (mistura binária), permitindo que o modelo de Wilson seja empregado na previsão deste equilíbrio de fases (LIMA e PLATT, 2010).

Modelo NRTL (non-random two liquid)

Em 1968, Renon e Praunitz propuseram o modelo de atividade NRTL. Esta modelagem é baseada na concepção de composição local e é aplicado a sistemas não eletrolíticos para determinação do equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido. Para sistemas não ideais o modelo apresenta ótima representação dos dados experimentais, sendo

necessário dados precisos e de boa qualidade para estimação dos parâmetros de interação binária (ROSSI, 2013).

Para um sistema binário as equações que representam o modelo NRTL são descritas a seguir:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \end{aligned} \quad (11, 12)$$

em que:

$$\begin{aligned} G_{12} &= \exp(-\alpha \tau_{12}) \\ G_{21} &= \exp(-\alpha \tau_{21}) \\ \tau_{12} &= \frac{b_{12}}{RT} \\ \tau_{21} &= \frac{b_{21}}{RT} \end{aligned} \quad (13-16)$$

Os primeiros parâmetros τ_{12} e τ_{21} representam parâmetros associados à energia, caracterizando como a interação que existe entre moléculas iguais, $b-b$ e $a-a$ é diferente da interação $a-b$. Já o parâmetro α representa um parâmetro entrópico ligado com a não aleatoriedade da mistura (KORETSKY, 2016).

Função objetivo

A função objetivo é descrita em termos do somatório da diferença ao quadrado do valor experimental de uma propriedade e o valor calculado dessa mesma propriedade, denomina-se essa diferença de resíduo. A função objetivo utilizada neste trabalho modifica o valor calculado pelo ajuste dos parâmetros do modelo que se deseja determinar. O melhor valor para os parâmetros de um dado modelo é determinado pela menor soma dos quadrados dos resíduos de todos os pontos experimentais i (KORETSKY, 2016). A função objetivo utilizada no presente trabalho é dada pela Equação (17):

$$FO_T = \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^2 (T_{ki,exp} - T_{ki,cal})^2 \quad (17)$$

Em que, T_{exp} representa o valor experimental da temperatura, T_{cal} os valores de temperatura calculado por meio ajuste dos coeficientes de atividade e n os números de medidas. Quando se eleva ao quadrado a diferença apresentada todos os valores ficam positivos de modo a não cancelar os erros grandes de direções opostas.

Os dados experimentais foram correlacionados utilizando-se os modelos de Wilson e NRTL no software *Wolfram Mathematica*. A condição de isofugacidade foi resolvida utilizando-se o método resolução de equações não lineares de Newton-Raphson.

Para facilitar o desenvolvimento de um modelo robusto e a avaliação de seu desempenho posterior, um banco de dados confiável é essencial. O banco de dados utilizado para a comparação dos resultados, está disponível na literatura (PARSANA e PARIKH, 2018).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros de interação Λ_{12} e Λ_{21} para o modelo de Wilson e os parâmetros de interação binária b_{12} e b_{21} para o modelo NRTL. Segundo PARSANA e PARIKH (2018) o parâmetro de não aleatoriedade, α_{12} , torna a equação NRTL aplicável a uma grande variedade de misturas. O intervalo de α_{12} é 0,2–0,5, no qual os desvios da raiz quadrada média para a equação NRTL não são muito afetados pelos valores de α_{12} . A seleção do valor ótimo de α_{12} depende da natureza do sistema binário. Quando o valor de α_{12} é considerado constante a equação NRTL torna-se uma equação de dois parâmetros. O valor ótimo do parâmetro não aleatório α_{12} para a mistura de 2-MeTHF/ácido acético foi definido como 0,3. Este valor também foi mantido constante nos casos aqui estudados.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros de interação binária para os modelos de Wilson e NRTL.

Parâmetros	Parsana e Parikh (2018) Experimental	Parsana e Parikh (2018) Modelo	Presente Trabalho
Wilson			
Λ_{12}	-700,036	811,889	-932,133
Λ_{21}	2348,719	-213,311	2626,17
NRTL			

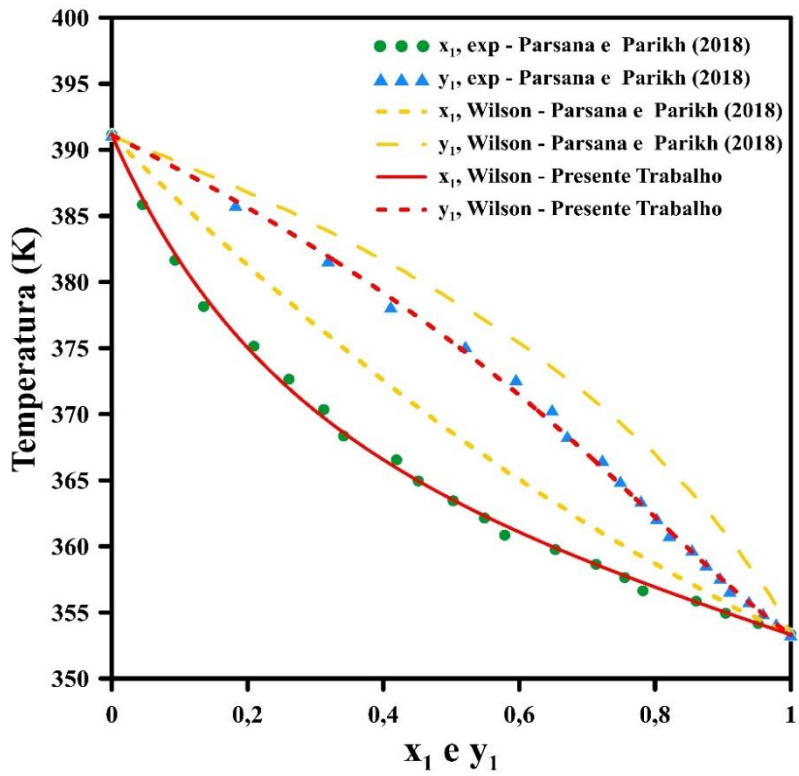
b_{12} (J/mol)	1209,71	32,0340	875,42
b_{21} (J/mol)	408,1	542,9080	771,667

Fonte: Autor.

O estudo comparativo dos resultados obtidos através da simulação dos modelos de coeficiente de atividade da fase líquida com os dados experimentais utilizados demonstrou que os modelos de Wilson e NRTL se ajustaram bem as condições reais do processo. Na Tabela 2, observa-se maior proximidade entre os valores dos parâmetros de interação binária experimentais obtidos por PARSANA e PARIKH (2018) e pelo método do modelo do presente trabalho em relação aos obtidos na simulação utilizando o software Aspen HYSYS. Esse resultado está em concordância com o apresentado nas Figuras 1 e 2, haja vista que as curvas geradas a partir do programa de simulação Aspen HYSYS possuem maior discordância em relação aos dados experimentais. É possível observar uma grande diferença entre os valores experimentais e os obtidos por PARSANA e PARIKH (2018), destacando os parâmetros Λ_{12} e Λ_{21} com grandezas muito distantes, inclusive com sinais diferentes. Os valores obtidos no presente trabalho apesar de serem diferentes do experimentais, possuem a mesma ordem de grandeza e mesmos sinais.

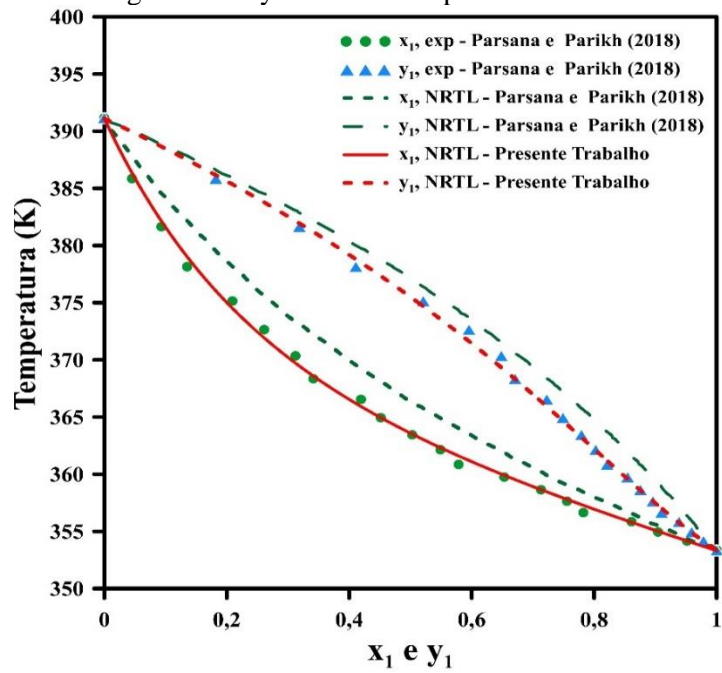
Nas Figuras 1 e 2 são apresentados os diagramas temperatura-composição (T-x-y) com os dados experimentais e obtidos pelos modelos de Wilson e NRTL, respectivamente. Na Figura 3 tem-se o diagrama das composições x-y.

Figura 1 – Diagrama T-x-y com dados experimentais e modelo de Wilson.



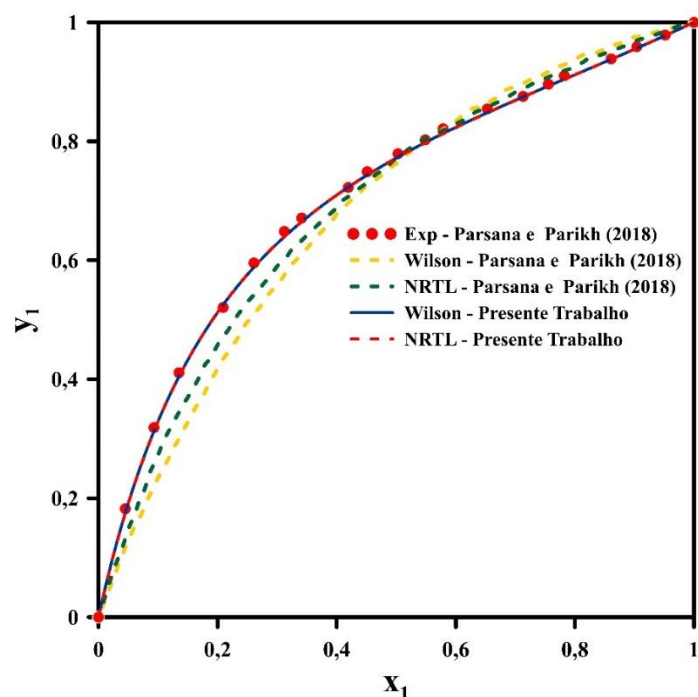
Fonte: Autor.

Figura 2 – Diagrama T-x-y com dados experimentais e modelo NRTL.



Fonte: Autor.

Figura 3 – Diagrama x-y com dados experimentais e modelos do presente trabalho.

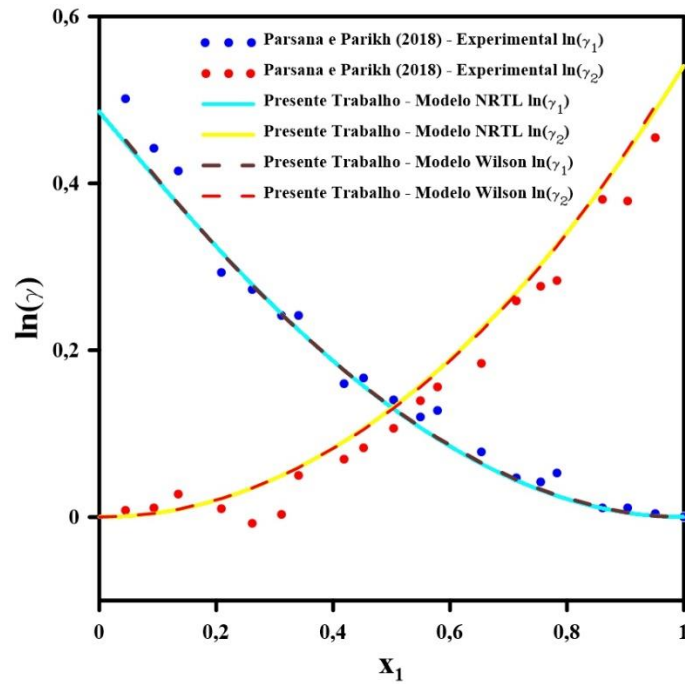


Fonte: Autor.

A comparação dos dados previstos pelos modelos de Wilson e NRTL com dados experimentais encontrados na literatura é feita por meio dos diagramas T-x-y e x-y, conforme mostrado nas Figuras 1 a 3, respectivamente. Os gráficos T-x-y e x-y indicam claramente que os valores obtidos no presente trabalho estão em excelente concordância com os dados experimentais. Como os parâmetros obtidos por PARSANA e PARIKH (2018) estão em discordância com valores estimados no presente trabalho, isso ajuda a explicar a diferença existente entre o modelo dos referidos autores e seus dados experimentais.

O gráfico do logaritmo natural dos coeficientes de atividade em relação a fração molar na fase líquida é um bom parâmetro para analisar se há compatibilidade do modelo com os dados, pois pode indicar qual tipo de modelo melhor se adequará aos pontos. Para verificar a acurácia das estimativas dos parâmetros pelos modelos, foi plotado o gráfico do coeficiente de atividade em função da fração molar (Figura 4), na qual pode-se perceber o bom ajuste do modelo aos coeficientes de atividade γ_1 e γ_2 experimentais. Nota-se uma performance similar dos dois componentes, uma possibilidade é este comportamento ser resultado de interações intermoleculares de mesma (ou próxima) intensidade.

Figura 4 – Coeficiente de atividade em função da fração molar para o modelo de Wilson e NRTL.

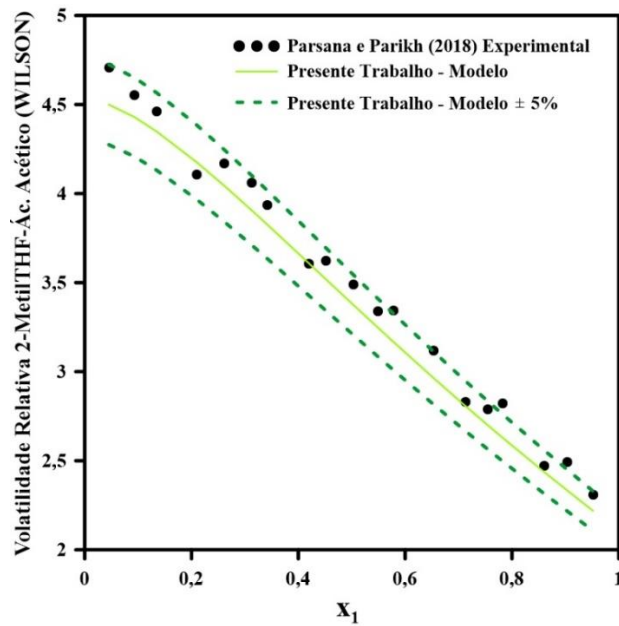


Fonte: Autor.

Através da análise da Figura 4, observa-se que tanto para o 2-Metiltetrahydrofurano quanto para o ácido acético, o coeficiente de atividade é maior ou igual a uma unidade, o que indica que o sistema apresenta desvio positivo em relação à lei de Raoult, ou seja, as forças intermoleculares são menores do que quando os solventes estão separados, havendo maior tendência de escape entre as espécies (DIAS, 2016).

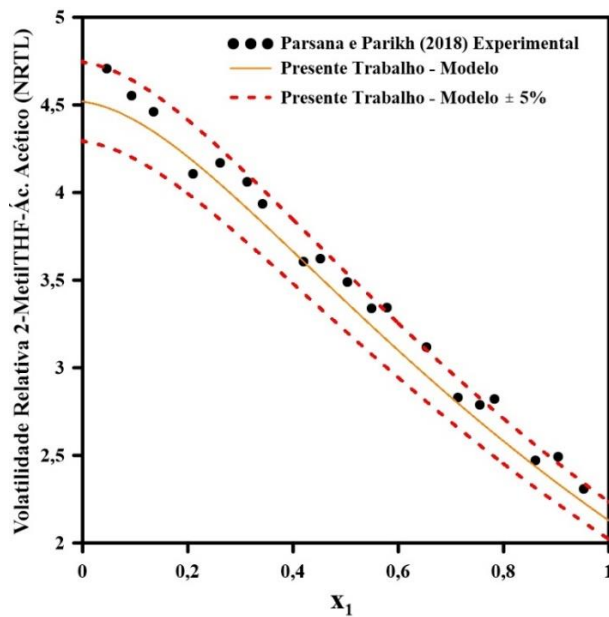
Os dados de ELV também podem ser representados através de gráficos da volatilidade relativa. Nas Figuras 5 e 6 são apresentados os resultados para a volatilidade relativa do 2-MeTHF-ácido acético versus fração molar em fase líquida do 2-MeTHF para os modelos de Wilson e NRTL, respectivamente.

Figura 5 – Volatilidade relativa em função da fração molar para o modelo de Wilson.



Fonte: Autor.

Figura 6 – Volatilidade relativa em função da fração molar para o modelo NRTL.



Fonte: Autor.

Nota-se que nas Figuras 5 e 6 que os resultados são bastante semelhante e que a volatilidade relativa do sistema binário diminui a medida que a fração molar do 2-MetilTHF em fase líquida aumenta, o que aumenta a dificuldade de separar as fases presentes, pois quanto maior a volatilidade relativa, maior a tendência de um dos componentes vaporizar em relação ao outro, facilitando a separação (FU, 2013). Percebe-se também nas duas figuras, que praticamente todos dados experimentais se concentraram dentro da faixa de desvios de $\pm 5\%$ representada pelas linhas tracejadas. Segundo PARSANA e PARIKH (2018) quanto mais pontos experimentais estão dentro desse

intervalo, melhor o ajuste do modelo, sustentando a confiabilidade dos dados obtidos pelos modelos de WILSON e NRTL.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que os objetivos do trabalho foram alcançados. Os parâmetros de interação binária ficaram na mesma ordem de grandeza que os obtidos experimentalmente nos modelos apresentados por PARSANA e PARIKH (2018). Para o sistema 2-MeTHF-ácido acético nenhuma possibilidade de formação de azeótropos foi observada.

Por fim, os resultados dos modelos de coeficiente de atividade com os dados experimentais obtidos na literatura demonstraram que os modelos de Wilson e NRTL se ajustaram bem as condições experimentais. Os resultados simulados estão em concordância com os encontrados na referência utilizada, sendo assim, o software *Wolfram Mathematica* foi bastante eficaz no estudo realizado.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, A. A. D., **Desenvolvimento de planilhas Excel para estimativas dos coeficientes de atividade e cálculos do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias em baixas pressões**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia Química - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2019.
- AYCOCK, D. F., Solvent Applications of 2-Methyltetrahydrofuran in Organometallic and Biphasic Reactions. **Organic Process Research and Development**, v. 11, p. 156–159, 2007.
- CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica L.*) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, v. 57, p. 595-601, 2010.
- DIAS, R. M. **Estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor de Soluções Hidroetanólicas Contendo Frutose**. 2016. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
- FU, K. **Análise de uma planta de recuperação de solventes gráficos**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**/ Tradução Marcio José. 1º Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- LIMA, C. T.; PLATT, G. M. **Estimação de Parâmetros em Modelos de Energia Livre de Gibbs em Excesso**. XXXIII Congresso Nacional de Matemática Computacional, v. 3, p.7, 2010.
- PARSANA, V. M.; PARIKH, S. P. Isobaric Vapour–Liquid Equilibrium Data Measurement for a Binary System of Green Solvent 2-Methyltetrahydrofuran and Acetic acid at 101.3 kPa. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 44, p. 5371-5379, 2018.
- PARSANA, V. M.; PARIKH, S. P. Need for Vapour-Liquid Equilibrium Data Generation of Systems Involving Green Solvents. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 5, n. 6, p.55-62, 2016.
- PENIDO, R. G.; NUNES, R. C.; SANTOS, E. N. Solventes sustentáveis para processos químicos. **Revista Virtual Química**, 2022, v. 14, p. 537-551, 2022.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O’CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**, 5 Ed. New York: TheMcGraw-Hill Company Limited, 2012.
- ROMÁN-RAMIREZ, L. A.; LEEKE, G. A. p–x Data of (Acetic Acid + Water) at T = (412.6, 443.2, 483.2) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, p. 2078-2082, 2016.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3^o Ed. Pearson Education, 1998.

ROSSI, A. S. **Calculos de Mapas de Curvas Residuais Aplicando Modelos de Equilibrio e Correção por Eficiência**. 2013. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2013.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127-130, 1964.

Recebido em: 10/08/2022

Aprovado em: 12/09/2022

Publicado em: 23/09/2022