

# **PLANILHAS EXCEL/VBA PARA PROBLEMAS ENVOLVENDO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR EM SISTEMAS BINÁRIOS**

L. G. Oliveira, J. K. S. Negreiros, S. P. Nascimento, J. A. Cavalcante, N. A. Costa

Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: nagelalves@hotmail.com

**RESUMO** – Este trabalho tem por finalidade fornecer uma planilha eletrônica com programação em objeto-modelo VBA para problemas envolvendo o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários. Para a fase líquida são considerados os sistemas ideal e não ideal, sendo esse corrigido através de um dos seguintes modelos: Margules 3 sufixos; van Laar; Wilson; NRTL e UNIQUAC. O trabalho é dividido em cinco partes: 1) criação do banco de dados contendo os parâmetros dos modelos de atividade; 2) criação de caixas de diálogos para interação do usuário com o programa; 3) codificações VBA para a determinação das condições adequadas do equilíbrio de fases; 4) transporte dos resultados do VBA para a planilha de entrada e saída de dados e 5) validação dos resultados fornecidos pelo programa. O resultado final é um aplicativo para fins educacionais e/ou comerciais, capaz de fornecer aos usuários as facilidades de um programa com aparência e estrutura de comandos consistentes com programa para Windows.

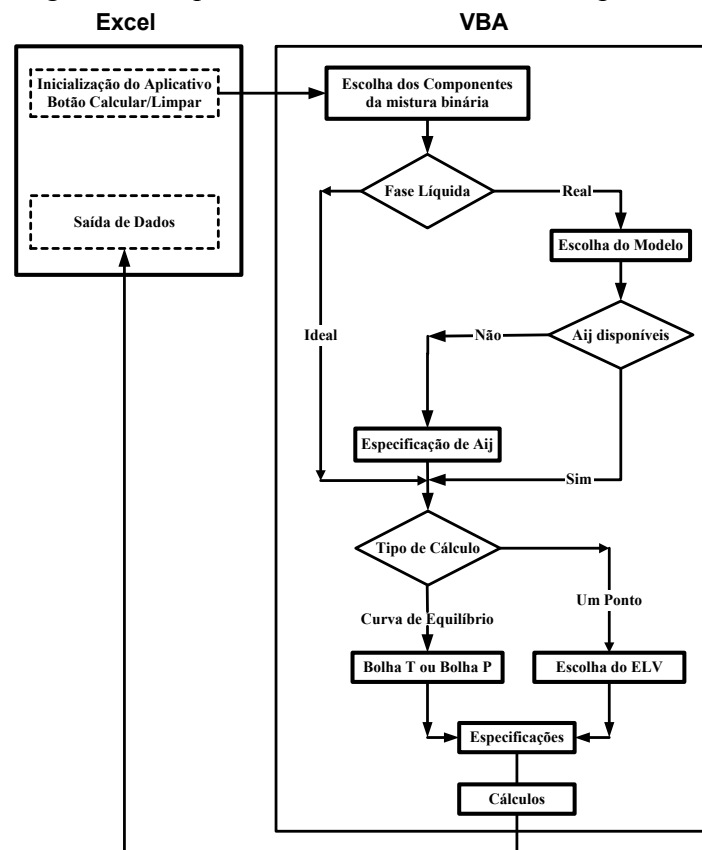
## **1. INTRODUÇÃO**

A termodinâmica do equilíbrio de fases trata de estabelecer as relações entre as propriedades da regra das fases de Gibbs (temperatura, pressão e composição) que predominam quando duas ou mais fases alcançam o estado de equilíbrio. O equilíbrio entre fases é de interesse na Engenharia Química, uma vez que várias operações industriais consistem no contato entre duas ou mais fases. A regra das fases de Gibbs determina as condições necessárias para o equilíbrio, ou seja, permite estabelecer as características geométricas do equilíbrio de fases. A partir do critério de equilíbrio, modelos matemáticos são estabelecidos para descrever o comportamento das fases. Finalmente, rotinas computacionais são elaboradas para solucionar o modelo matemático estabelecido. Para os casos que não são permitidos hipóteses simplificadoras, os cálculos exigem esquemas iterativos em virtude da complexa dependência funcional entre as propriedades do modelo estabelecido.

## **2. METODOLOGIA**

A metodologia empregada para o desenvolvimento da planilha Excel/VBA é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Esquema do desenvolvimento do aplicativo

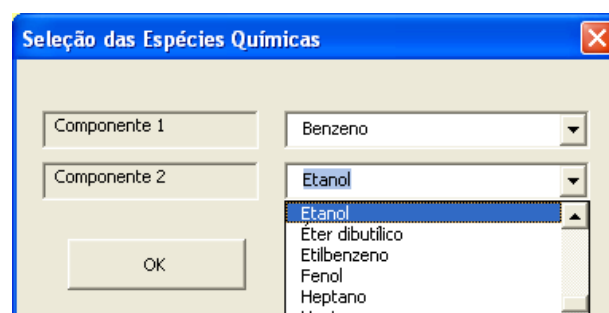


## 2.1. Esquema do desenvolvimento do aplicativo

Banco de dados: O desenvolvimento do aplicativo principia-se com a criação de dois bancos de dados. O primeiro contém uma lista de espécies químicas, constantes da equação de Antoine (Reid et al., 1977), volumes molares, parâmetros de áreas e de volumes moleculares (Gmehling et al., 1982a e 1982b). O segundo contém os parâmetros de interações binárias dos modelos de atividade de 200 sistemas comumente empregados na indústria petroquímica (Gmehling et al., 1982a e 1982b).

Escolha das Espécies Químicas: os componentes presentes na mistura binária são escolhidos através da caixa de diálogo mostrada na Figura 2.

Figura 2 – Seleção dos componentes da mistura



Se a escolha dos componentes estiver fora da ordem decrescente de volatilidade, o programa utiliza uma subrotina de ordenação por contagem proposta por Knuth (1999) para colocar os componentes na ordem decrescente de volatilidade.

Opções para a fase líquida: O usuário pode escolher entre sistemas ideais e reais na caixa de diálogo da Figura 3. Se a escolha for sistemas reais, a correção da fase líquida é realizada através da seleção de um modelo de atividade na caixa de diálogo da Figura 4.

Figura 3 – Seleção do tipo de fase líquida

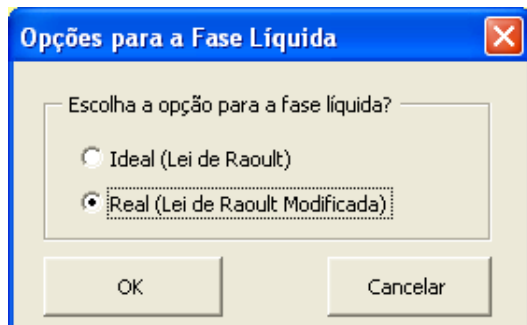
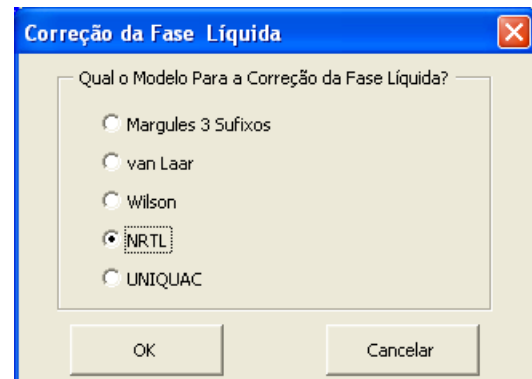
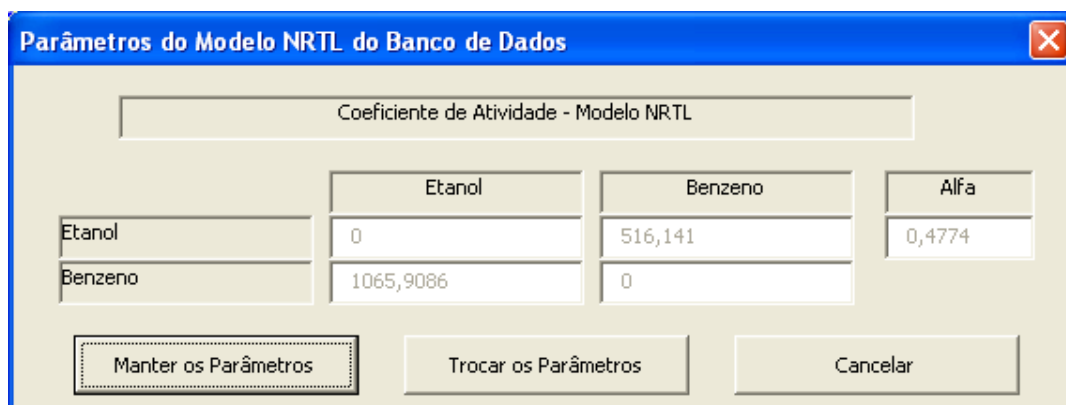


Figura 4 – Seleção para a correção da fase líquida



Se a opção escolhida for fase líquida ideal, os coeficientes de atividade têm valores iguais a unidade. Se a fase líquida escolhida for real, o aplicativo verifica a disponibilidade dos parâmetros binários no banco de dados usando a concatenação dos nomes dos componentes especificados na etapa anterior. Se o sistema é encontrado no banco de dados, os parâmetros binários são obtidos através da função de planilha Excel PROCV (VLOOKUP) e apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Apresentação dos parâmetros obtidos no banco de dados



Os coeficientes de atividade utilizados no aplicativo para a correção da fase líquida são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Modelos para a correção da fase líquida

Modelo	Equação
Margules	$\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2$ e $\ln \gamma_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2$
van Laar	$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$ e $\ln \gamma_2 = A_{21} \left( \frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$
Wilson	$\ln \gamma_1 = -\ln(S_1) + x_2S$ , $\ln \gamma_2 = -\ln(S_2) - x_1S$ , $S_1 = x_1 + \Lambda_{12}x_2$ e $S_2 = \Lambda_{21}x_1 + x_2$ $S = \frac{\Lambda_{12}}{S_1} - \frac{\Lambda_{21}}{S_2}$ , $\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp\left(-\frac{A_{12}}{RT}\right)$ e $\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp\left(-\frac{A_{21}}{RT}\right)$
NRTL	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{S_1} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{12}G_{12}}{S_2^2} \right) \right]$ , $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{S_2} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{21}G_{21}}{S_1^2} \right) \right]$ , $\tau_{12} = \frac{A_{12}}{RT}$ $\tau_{21} = \frac{A_{21}}{RT}$ , $G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12})$ , $G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21})$ , $S_1 = x_1 + x_2G_{21}$ e $S_2 = x_2 + x_1G_{12}$
UNIQUAC	$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$ , $\ln \gamma_i^C = \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j L_j$ $\ln \gamma_i^R = -q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right]$ , $\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$ , $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$ $\tau_{ji} = \exp(-A_{ji}/T)$ , $\tau_{ij} = \exp(-A_{ij}/T)$ , $L_j = \frac{Z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$ e $Z = 10$

Constante universal dos gases:  $R = 1,98721$  cal/mol.K

Escolha do tipo de cálculo: As opções disponíveis são apresentadas na Figura 6. Se a escolha do usuário for Um Ponto da Curva de Equilíbrio, os cálculos serão realizados através de um dos quatro problemas apresentados na Figura 7. Caso, contrário, a Curva de equilíbrio e o diagrama TXY são obtidos por meio do problema Bolha T (pressão do sistema disponível) ou Bolha P (temperatura do sistema disponível). Esta escolha é realizada na caixa de diálogo apresentada na Figura 8.

Figura 6- Cálculos disponíveis no aplicativo

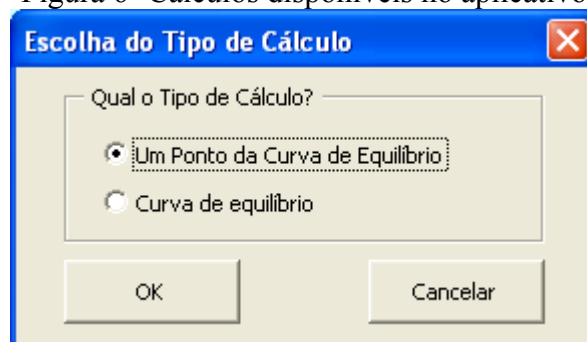


Figura 7 – Tipos de problemas ELV

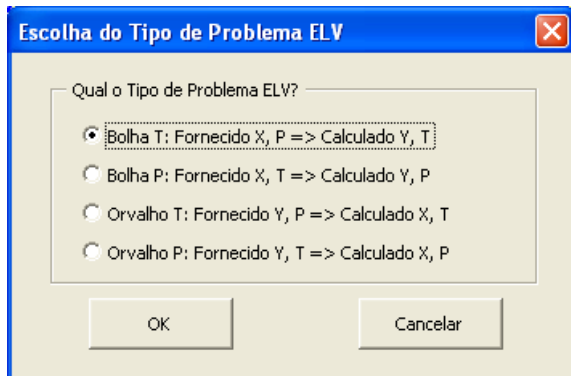
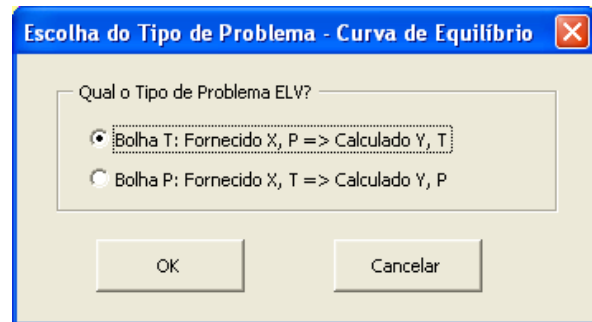


Figura 8 – Tipos de problemas ELV



Especificação do sistema: As especificações do sistema dependem do tipo de cálculo selecionado e do tipo de problema. As caixas de diálogos são mostradas nas Figuras 9 e 10:

Figura 9: Um ponto de equilíbrio

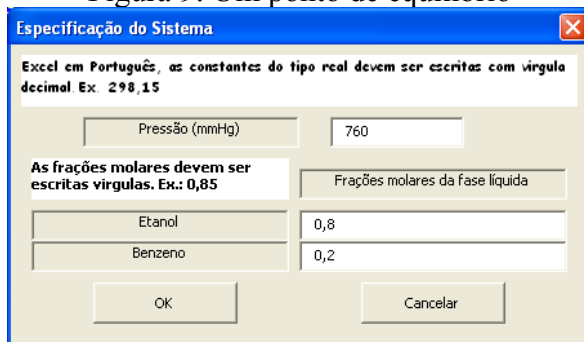
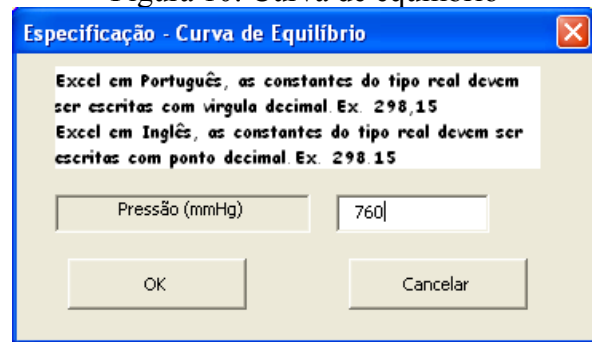


Figura 10: Curva de equilíbrio



### 3. RESULTADOS - VALIDAÇÃO DO APLICATIVO

Vários sistemas binários reportados por Gmehling et al. (1982a, 1982b) foram utilizados para a validação do aplicativo proposto. Este trabalho descreve somente a comparação entre os valores das temperaturas de bolhas calculados pelo aplicativo com os reportadas por Gmehling et al. (1982a) para o sistema etanol(1)-benzeno(2) a 760 mmHg. A simbologia empregada é a seguinte:  $\Delta T_{Dec} = T_{exp} - T_{calc} \rightarrow$  DECHEMA e  $\Delta T_{Aplc} = T_{exp} - T_{calc} \rightarrow$  Aplicativo. As diferenças e as temperaturas em °C.

Tabela 2 - Diferenças entre as temperaturas de bolha experimentais e calculadas

Margules		Van Laar		Wilson		NRTL		UNIQUAC	
$\Delta T_{Dec}$	$\Delta T_{Aplc}$	$\Delta T_{Dec}$	$\Delta T_{Aplc}$	$\Delta T_{Dec}$	$\Delta T_{Aplc}$	$\Delta T_{Dec}$	$\Delta T_{Aplc}$	$\Delta T_{Dec}$	$\Delta T_{Aplc}$
0,02	0,01	0,05	0,04	0,11	0,60	0,03	0,50	0,05	0,37
-0,19	-0,20	-0,16	-0,17	-0,08	0,68	-0,17	0,57	-0,14	0,39
-0,25	-0,26	-0,21	-0,22	-0,15	0,70	-0,21	0,60	-0,18	0,42
-0,88	-0,9	-0,86	-0,88	-0,90	0,01	-0,83	0,01	-0,83	-0,11
-0,85	-0,87	-0,88	-0,9	-1,06	-0,26	-0,82	-0,16	-0,85	-0,16
-0,35	-0,38	-0,42	-0,44	-0,72	-0,08	-0,35	0,04	-0,42	0,16
-0,35	-0,38	-0,43	-0,46	-0,74	-0,27	-0,38	-0,19	-0,45	-0,02
-0,17	-0,20	-0,25	-0,28	-0,45	-0,14	-0,20	-0,12	-0,27	0,04

As diferenças verificadas na Tabela 2 são devido às constantes da equação de Antoine utilizada por Gmelhing et al. (1982a e 1982b) que diferem das utilizadas pelo aplicativo.

Nas Figuras 11 e 12 são mostradas as curvas de equilíbrio fornecidas pelo aplicativo dos sistemas acetona(1)-Clorofórmio(2) – desvios negativos em relação a lei de Raoult e etanol(1)-benzeno(2) – desvios positivos em relação a lei de Raoult.

Figura 11 - Sistema Acetona(1)-Clorofórmio(2) – Modelo NRTL

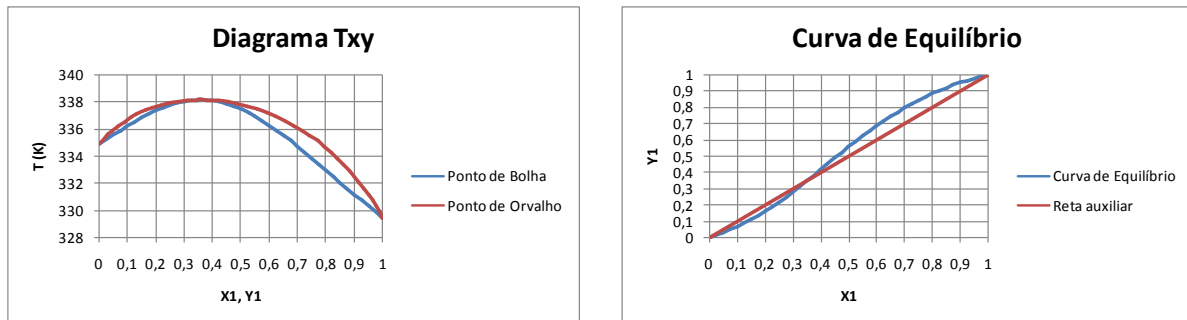
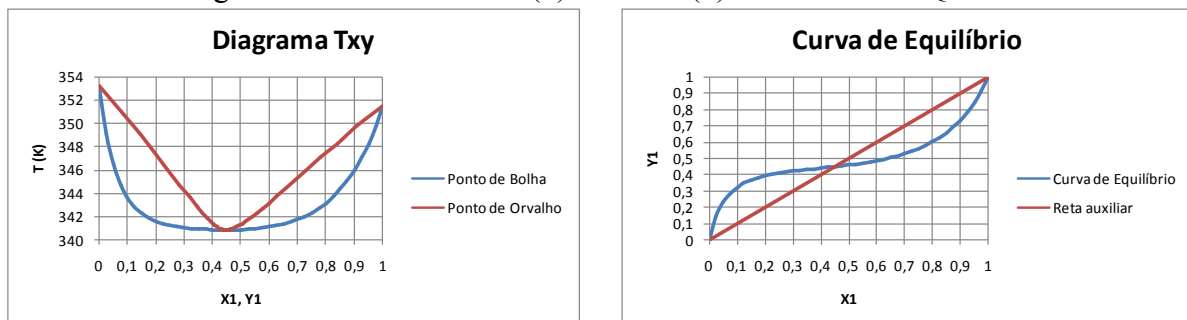


Figura 12 - Sistema Etanol(1)-Benzeno(2) – Modelo UNIQUAC



## 4. CONCLUSÃO

O aplicativo EXCEL/VBA desenvolvido mostrou-se eficiente para as estimativas de dados de equilíbrio líquido-vapor em pressões baixas. O aplicativo é interativo, o que torna fácil a sua utilização. Adicionalmente, o banco de dados do programa contém os parâmetros de interações binárias de 200 sistemas comumente empregados na indústria petroquímica.

## 5. REFERÊNCIAS

- GMEHLING, J., ONKEN, U. WEIDLICH, U. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series. Vol. 1, DECHEMA 2C, 1982a.
- GMEHLING, J., ONKEN, U. WEIDLICH, U. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series. Vol. 1, DECHEMA 2D, 1982b.
- KNUTH, D. E. Art of Computer Programming - V.3 - Sorting And Searching. Addison Wesley. Segunda Edição, 1998.
- REID, R. C; PRAUSNITZ, J. M; SHERWOOD, T. K; The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill, 1977