



UM ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO ETANOL: UMA ANÁLISE BASEADA EM DADOS DA LITERATURA

A STUDY OF THE THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF ETHANOL: AN ANALYSIS BASED ON DATA FROM THE LITERATURE

UN ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMODÍNICAS DEL ETANOL: UN ANÁLISIS BASADO EN DATOS DE LA LITERATURA

Luiz Eduardo Freitas de Moura^{1*}, **Victoria Victor Soares**², & **Oswaldo Chivone Filho**³

^{1 2 3} Universidade Federal do Rio Grande do Norte

¹ freitaseduardo265@gmail.com ² victoriavictor539@gmail.com ³ osvaldo.chivone@ufrn.br

ARTIGO INFO.

Recebido: 04.07.2024

Aprovado: 02.08.2024

Disponibilizado: 04.08.2024

PALAVRAS-CHAVE: Termodinâmica; Parâmetros termodinâmicos; Etanol.

KEYWORDS: Thermodynamics; Thermodynamic parameters; Ethanol.

PALABRAS CLAVE: Termodinámica; Parámetros termodinámicos; Etanol.

*Autor Correspondente: Moura, L. E. F

RESUMO

O presente artigo teve como objetivo analisar os parâmetros termodinâmicos, dados calorimétricos e volumétricos, do etanol (CH₂COH), uma substância amplamente utilizada na indústria. A metodologia incluiu a coleta de dados de artigos usando ferramentas NIST e Periódicos Capes, seguida pela inserção no Excel para cálculos de predição e estatística. Softwares como Peng-Robinson e DDB foram utilizados para obter dados experimentais. O aplicativo Origin foi empregado para calcular erros e discrepâncias em relação às referências. Além disso, modelos como a equação de Antoine, equação Rackett e regressão polinomial foram usados para determinar coeficientes e calcular capacidades caloríficas e volumétricas. Os resultados indicaram boa adaptação dos modelos propostos aos dados experimentais, com erros médios variando entre 0,039% e 22,8%. Concluiu-se que a determinação dos aspectos termodinâmicos é crucial para a indústria e formação acadêmica, prevendo o comportamento de substâncias químicas.

ABSTRACT

This article aimed to analyze the thermodynamic parameters, calorimetric and volumetric data, of ethanol (CH₂COH), a substance widely used industrially. The methodology included collecting data from articles using NIST and Periódicos Capes tools, followed by insertion into Excel for prediction and statistical calculations. Software such as Peng-Robinson and DDB were used to obtain experimental data. The Origin application was used to calculate errors and discrepancies in relation to references. Furthermore, models such as the Antoine equation, Rackett equation and polynomial regression were used to determine coefficients and calculate heat and volumetric capacities. The results indicated good adaptation of the proposed models to the experimental data, with average errors varying between 0.039% and 22.8%. It was concluded that the determination of thermodynamic aspects is crucial for industry and academic training, predicting the behavior of chemical substances.

RESUMEN

Este artículo tuvo como objetivo analizar los parámetros termodinámicos, datos calorimétricos y volumétricos del etanol (CH₂COH), una sustancia ampliamente empleada en la industria. La metodología incluyó la recopilación de datos de artículos utilizando herramientas NIST y Periódicos Capes, seguida de la inserción en Excel para cálculos de predicción y estadística. Se usaron programas como Peng-Robinson y DDB para obtener datos experimentales. La aplicación Origin se empleó para calcular errores y discrepancias con respecto a las referencias. Además, se utilizaron modelos como la ecuación de Antoine, la ecuación de Rackett y la regresión polinómica para determinar coeficientes y calcular capacidades caloríficas y volumétricas. Los resultados indicaron una buena adaptación de los modelos propuestos a los datos experimentales, con errores promedio que varían entre el 0,039% y el 22,8%. Se concluyó que la determinación de los aspectos termodinámicos es esencial para la industria y la formación académica, pronosticando el comportamiento de las sustancias químicas.

INTRODUÇÃO

O estudo da química se divide em várias áreas, incluindo a físico-química, que examina o comportamento, a espontaneidade e os aspectos envolvidos nos processos reacionais. Isso permite entender como as velocidades das reações variam e como elas se comportam em diferentes situações. Dessa forma, é necessário conhecer as propriedades termodinâmicas de cada componente presente em uma reação química. Esse conhecimento é imprescindível, pois promove segurança em processos industriais (Souza et al., 2021; De Oliveira Júnior et al., 2021).

Entender esses processos vai além do conhecimento teórico, pois são um ponto de partida para uma série de decisões durante as etapas que levam à escolha dos melhores produtos, visando a diminuição de gastos e a maximização de lucros. A união de teoria e prática favorece o crescimento do conhecimento do discente, que, em atividades práticas, consegue fixar melhor o saber adquirido durante sua formação. Segundo Torres & Irala (2014), o método de ensino baseado em uma aplicação prática em grupo se caracteriza como uma espécie de aprendizagem colaborativa, onde os indivíduos trocam saberes durante o processo com a finalidade de alcançar êxito na tarefa. Nesse contexto, os estudos práticos desenvolvidos com o auxílio dos softwares corroboram no entendimento dos fenômenos químicos.

De acordo com Katritzky et al. (2010) os pontos de fusão e ebulição são propriedades físico-químicas fundamentais para a compreensão das mudanças de fase de um determinado componente. Diante disso, softwares e correlações matemáticas são atualmente muito utilizados, visando principalmente a predição e o cálculo das propriedades químicas, fornecendo dados industriais para diversos setores, como: energético, farmacêutico, bioquímico e de biocombustíveis (Correia et al., 2022). Portanto, esse trabalho prático de estudo em aplicativos de computador torna-se um aporte fundamental ao futuro engenheiro que deseja buscar a indústria como seu ramo de trabalho, logo que, o mesmo já carregará em sua bagagem de formação um conhecimento a respeito desses estudos teóricos.

Um exemplo de substância amplamente utilizada é o etanol, um álcool vastamente utilizado em processos reacionais, considerado também, uma fonte de energia renovável com grande potencial de substituição aos combustíveis derivados do petróleo. De acordo com dados da RFA (2023), o Brasil é considerado o segundo maior produtor de etanol, com aproximadamente 26,8% do total produzido mundialmente (Vidal, 2023). Logo, conhecer as propriedades termodinâmicas deste reagente é fundamental para a indústria.

Em resumo, este trabalho teve como objetivo principal o estudo das propriedades termodinâmicas do etanol, tendo em vista que o mesmo é um reagente muito importante para a indústria química. Para isso, foram realizadas análises de dados experimentais extraídos da literatura e utilização de modelos matemáticos, como as equações de Antoine e de Rackett. Além de cálculos estatísticos, visando a determinação de erros.

METODOLOGIA

O trabalho seguiu uma metodologia de coleta de dados experimentais, que incluiu a busca em artigos, *softwares* e sites especializados, como Periódicos Capes, NIST e DDB. Em seguida,

foram construídos gráficos utilizando *softwares* como Peng-Robinson, Excel e Origin. A utilização dos valores encontrados na literatura possibilitou a realização de uma análise comparativa da confiabilidade dos resultados calculados. Portanto, essa comparação constitui uma síntese crítica dos dados obtidos. As referências utilizadas neste trabalho encontram-se apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Referências utilizadas para o desenvolvimento do trabalho

Nomenclatura adotada	Autor
Referência 1	Thermodynamics Research Center (1997)
Referência 2	Stromsoe (1970)
Referência 3	Canciam (2013)

Fonte: Autores (2024).

Propriedades caloríficas

A análise calorífica do etanol foi realizada utilizando os resultados experimentais das referências 1 e 2, encontradas no *NIST*. Foi realizado o cálculo das capacidades caloríficas teóricas, conforme a Equação (1). Os parâmetros utilizados foram encontrados por meio de regressão polinomial de ordem três, e através dos valores encontrados no banco de dados do *software* Peng-Robinson.

$$CP^{gi} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (1)$$

Propriedades volumétricas

Os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos foram retirados do Peng-Robinson, estes podem ser encontrados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores dos parâmetros utilizados nos cálculos

Parâmetros	Valores
Vc (m ³ /mol)	0,000167
Zc	0,24
Tc (K)	513,9
Pc (bar)	61,4

Fonte: Autor (2024) baseado em dados obtidos do *Peng-Robinson*.

Para análise das propriedades volumétricas do etanol, foi utilizada a equação de Antoine Equação (2), utilizando para cálculos o *software* DDB.

$$P = 10^{A - \frac{B}{C+T}} \quad (2)$$

A fim de realizar um comparativo dos dados de densidade do etanol, com a obtenção dos dados de temperatura por pressão, foi possível estimar as densidades também utilizando o *Peng-Robinson*. Além do mais, também foi estimado valores utilizando as equações de Rackett Equações (3) e (4), e utilizando o *software* DDB por meio da Equação (5).

$$V_S = V_C Z_C^{(1-Tr)\frac{2}{7}} \quad (3)$$

$$\rho = \frac{1}{V_S} MM \quad (4)$$

$$\rho = \frac{A}{B^{1+(1-\frac{T}{C})^D}} \quad (5)$$

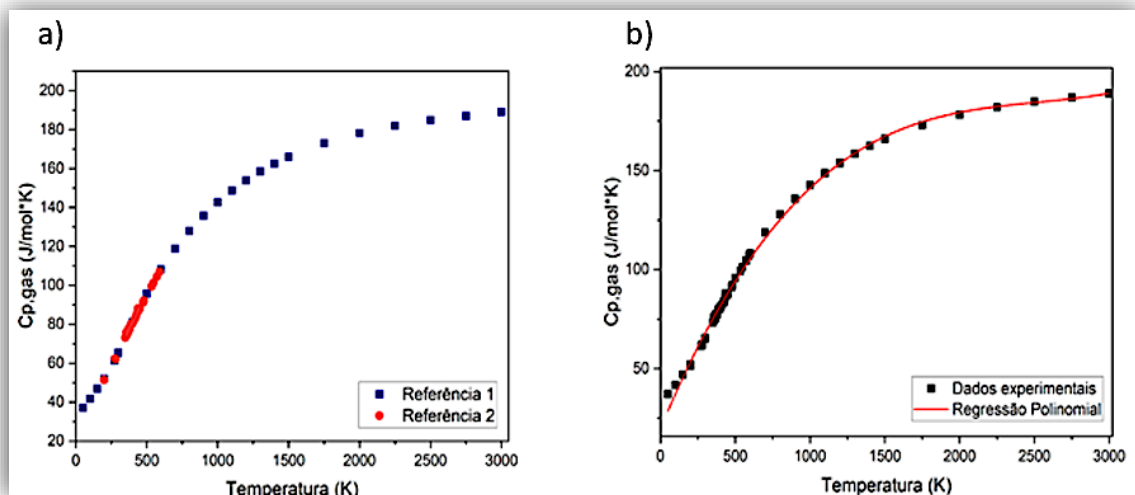
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa sessão serão comparados e analisados os gráficos obtidos através dos *softwares*, juntamente com os dados experimentais.

Propriedades caloríficas

A utilização dos dados experimentais de capacidade calorífica e temperatura do etanol, extraídos da literatura, possibilitou a obtenção dos gráficos apresentados na Figura 1.

Figura 1. Gráficos da capacidade calorífica por temperatura (a) e regressão polinomial de ordem três (b)



Fonte: Autor (2024).

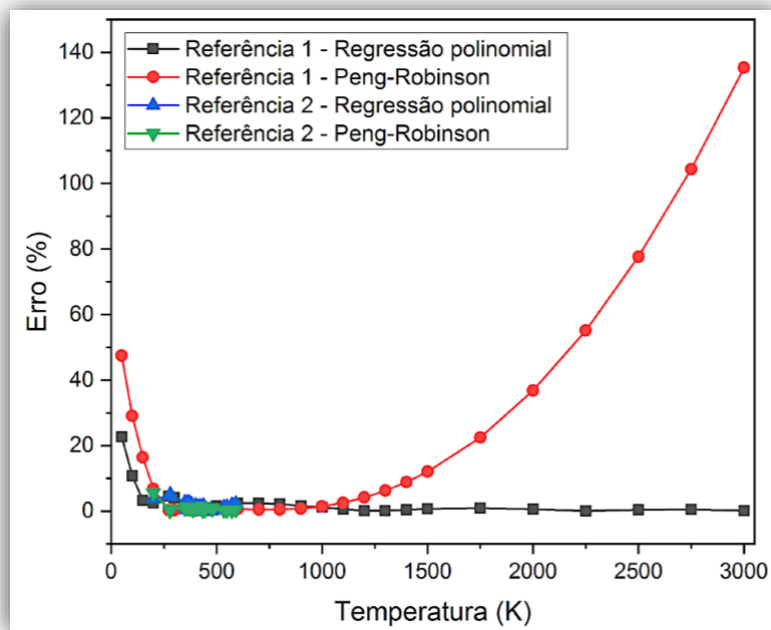
Conforme pode ser observado a seguir na Tabela 3, as constantes foram encontradas, utilizando o método de regressão polinomial de ordem três, possibilitando um comparativo com os valores adquiridos do software Peng-Robinson. Além disso, o valor de R^2 foi determinado, apresentando um valor próximo a 1. Isso mostra que os valores presentes no gráfico de dispersão, se encontram próximos da linha de regressão, logo o modelo apresentado se ajustou bem aos dados utilizados (Martins, 2018).

Tabela 3. Dados encontrados por regressão polinomial e encontrados no banco de dados do Peng-Robinson

Dados	Valores obtidos	Valores da literatura
A	19,8	9,01
B	1,81E-1	2,141E-1
C	-6,88E-5	-8,390E-5
D	9,08E-9	1,373E-9
R^2	0,998	-

Fonte: Autor (2024).

A estimativa de erros calculados com os dados obtidos mostrou-se regular, como pode ser observado na Figura 2.

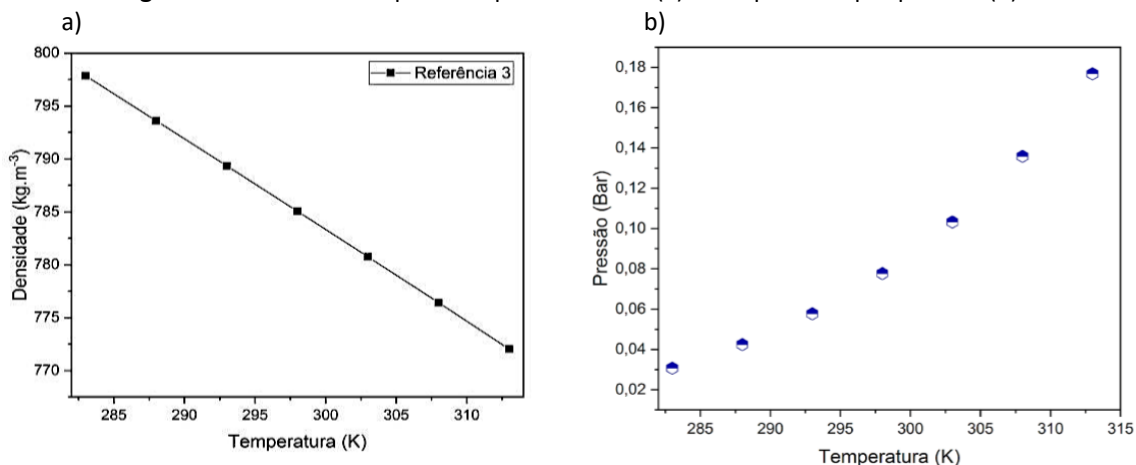
Figura 2. Gráfico de erros em função da capacidade calorífica

Fonte: Autor (2024).

Os resultados utilizando os dados de regressão polinomial apresentaram valores de erros entre 0,016% e 22,7%, com uma média de 2,11% e mediana de 1,32%, na qual, o erro médio para cada autor também foi calculado, sendo de 2,75% e 1,54%, para a referência 1 e 2, respectivamente. Por outro lado, os resultados obtidos utilizando os coeficientes encontrados no Peng-Robinson, mostrou valores entre 0,091% e 135%, com uma média de 11,27% e mediana de 0,971%. Além disso, o erro médio foi de 22,8% para a referência 1, e de 0,944% para a referência 2. Diante disso, percebe-se que a referência 1 apresentou mais erros experimentais para os dois modelos propostos, sugerindo que seus dados experimentais são menos precisos.

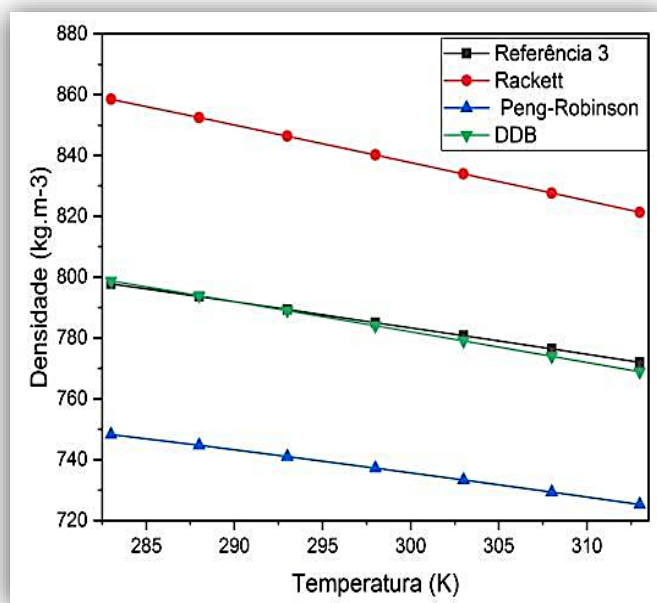
Propriedades volumétricas

A utilização dos dados de densidade e temperatura extraídos da literatura possibilitou a obtenção dos gráficos presentes na Figura 3(a). Além disso, a obtenção dos dados de temperatura e pressão utilizando a equação de Antoine possibilitou a geração do gráfico representado na Figura 3(b). Ambos, são imprescindíveis para o estudo das propriedades volumétricas do etanol. Conforme pode ser observado à medida que a temperatura aumenta, a densidade deste composto diminui, o que mostra uma relação inversa. Em contrapartida, é observado um aumento da pressão quando a temperatura do ambiente aumenta, ou seja, estes parâmetros se mostram diretamente proporcionais.

Figura 3. Gráficos de temperatura por densidade (a) e temperatura por pressão (b)

Fonte: Autores (2024).

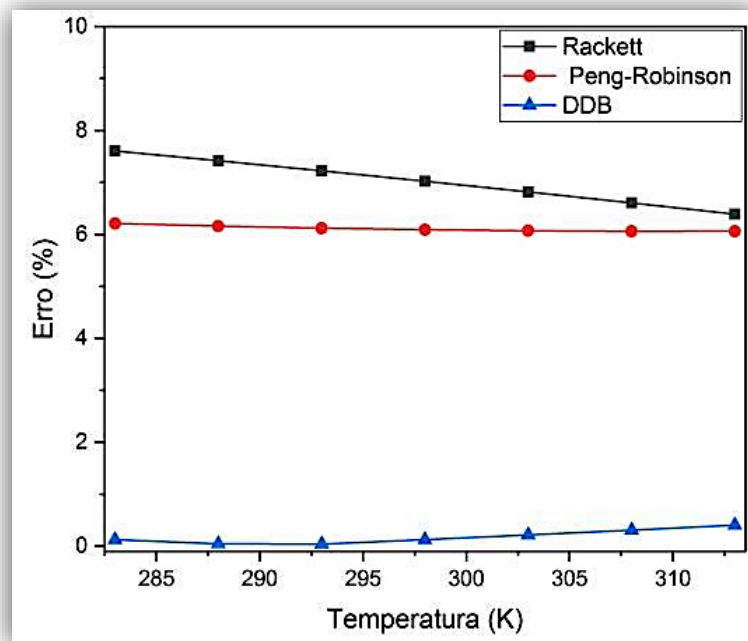
O gráfico da Figura 4 mostra o comportamento das diferentes densidades estimadas pelos diferentes métodos. Como pode ser observado, a referência 3 apresentou dados bem similares aos valores calculados no DDB. Enquanto isso, os dados encontrados no Peng-Robinson e os calculados pela equação de Rackett, apresentaram comportamentos distintos. Logo, o modelo que mais se adequou aos dados experimentais foi utilizando o *software* DDB.

Figura 4. Gráfico das densidades em função das temperaturas por diferentes métodos

Fonte: Autor (2024).

Com os valores das densidades experimentais da referência 3, foram calculados os erros pelos diferentes modelos (Figura 5). Como já notado, pelo gráfico anterior, o modelo utilizando o *software* DDB, apresentou erros bem pequenos entre 0,039% e 0,406%, sendo este o que mais se adequou aos dados, com uma média de 0,180% e mediana igual a 0,126%. Os erros calculados por *Rackett* estiveram entre 6,38% e 7,60%, apresentaram uma média igual a 7,01% e mediana de 7,02%. Enquanto os calculados pelo Peng-Robinson, estiveram entre 6,05% e 6,21%, com uma média e mediana de 6,11% e 6,08%, respectivamente.

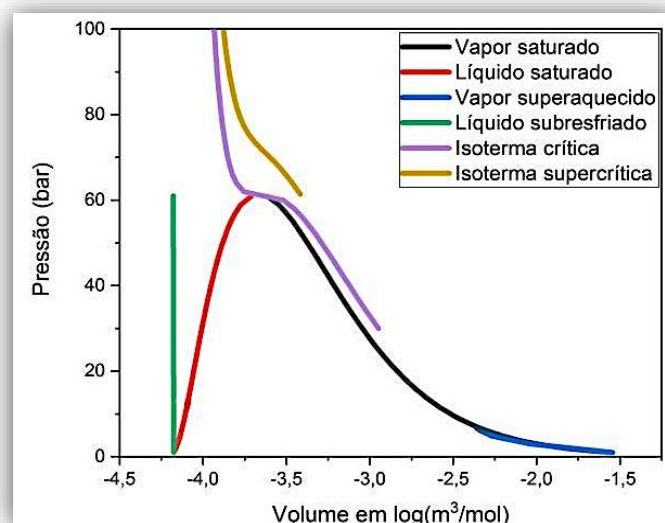
Figura 5. Gráfico dos erros das densidades em função das temperaturas por diferentes modelos



Fonte: Autor (2024).

O comportamento volumétrico do etanol foi ainda representado de uma maneira geral através do diagrama PvT, obtido com os dados do Peng-Robinson (Figura 6). Esse, possibilita a visualização e predição do processo de transformação de fases de uma substância pura em diferentes temperaturas, volumes e pressões. Sob um olhar crítico nota-se que os três modelos possuem dados distintos de erro, criando representações diferentes, entretanto o Rackett e Peng-Robinson possuem um erro maior entre eles, chegando até se assemelhar em temperaturas acima de 300K. Já o DDB demonstrou uma eficiência ótima para os valores de erro obtidos, se adequando melhor ao sistema.

Figura 6. Diagrama PvT para o etanol



Fonte: Autor (2024).

Nessa etapa, é possível analisar as relações entre pressão e volume, ilustrando como as isotermas se comportam. Isso revela que, em determinados intervalos, os componentes da mistura variam conforme a pressão aplicada e o volume. Em pressões muito altas (100 bar), observam-se isotermas críticas e supercríticas, enquanto em pressões em torno de 60 bar, nota-se uma mudança no estado da matéria, de líquido para vapor.

Conclui-se, portanto, que as atividades práticas são de extrema importância para a formação profissional. Em uma abordagem educacional que visa emancipar o aluno, aproveitar momentos em que as aulas se tornam mais dinâmicas, com a utilização de recursos pedagógicos disponíveis, permite que o aluno mergulhe mais profundamente no conhecimento, compreendendo melhor o conteúdo abordado.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo culminou com a análise e obtenção dos dados extraídos da literatura para o etanol, permitindo a determinação de erros experimentais e a criação de gráficos, que auxiliam na predição dos comportamentos termodinâmicos dessa substância pura. Este estudo é de grande valor, pois trata os dados de maneira minuciosa e criteriosa, utilizando os softwares disponíveis para esse propósito. Com base nos resultados, os modelos propostos se ajustaram bem aos dados experimentais encontrados, contribuindo para o desenvolvimento industrial e futuros estudos. Além disso, os conteúdos estudados e praticados nos *softwares* tornaram-se parte fundamental da formação. A partir de agora, essa metodologia está enraizada no conhecimento dos alunos, unindo o saber teórico ao prático.

REFERÊNCIAS

- Cancian, C. A. (2013). Efeito da concentração de etanol na dilatação volumétrica de misturas etanol-água. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, 5(2), 99p.
- Correia, J. C. G., Silva, L. A., Pereira, A., Bastos, L. C., & Carauta, A. N. M. (2022). Modelagem molecular e termodinâmica da interação entre biocidas e o mineral talco. *XXIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 29.
- Macedo, L. D. N. (2023). Comparação de algoritmos de aprendizado de máquina para prever futuras cepas do vírus da influenza.
- RFA - Renewable Fuels Association. (2023). Annual ethanol production. *U.S. and world ethanol production*. Recuperado de <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>
- Souza, M. P. D. O., Da Costa, M. C., Do Nascimento, D. C., & Neto, A. M. B. (2021). Ponto de fulgor de misturas combustíveis: modelagem termodinâmica.
- Stromsoe, E., Ronne, H. G., & Lydersen, A. L. (1970). Capacidade térmica dos vapores de álcool à pressão atmosférica. *Jornal de Dados Químicos e de Engenharia*, 15(2), 286-290.
- Thermodynamics Research Center. (1997). Selected values of properties of chemical compounds. *Texas A&M University*, College Station, Texas.
- Torres, P. L. & Irala, E. A. F. (2014). Aprendizagem colaborativa: teoria e prática. *Complexidade: redes e conexões na produção do conhecimento*. Curitiba: Senar, 61-93. Recuperado de https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4514719/mod_folder/content/0/Aprendizagem-colaborativa.pdf. Acesso em: 20/06/2024
- Vidal, M. D. F. (2020). Produção e mercado de etanol. *Caderno Setorial ETENE*. Fortaleza: BNB, ano 8, n.306.