

Influence of the model for describing the Debye-Hückel term in phase equilibria involving electrolytic systems

Influência do modelo para descrição de termo de Debye-Hückel no equilíbrio de fases envolvendo sistemas eletrolíticos

Article Info:

Article history: Received 2024-05-03 / Accepted 2024-06-20 / Available online 2024-06-25

doi: 10.18540/jcecv110iss5pp19035



Natan Santos Cruz

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3275-5032>

Universidade Federal da Bahia, Brasil

E-mail: natan1991@gmail.com

Laio Damasceno da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9283-3522>

Universidade Federal da Bahia, Brasil

E-mail: laiods@hotmail.com

Licianne Pimentel Santa Rosa

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4662-5933>

Universidade Federal de Sergipe, Brasil

E-mail: liciannep@academico.ufs.br

Abstract

The aim of this article is to evaluate the influence of the model used to describe the Debye-Hückel term in predicting phase equilibria involving electrolytic systems. To this end, the bubble point for the system (sulfur dioxide – water) was evaluated using the Debye-Hückel models proposed by Sander *et al.* (1986) and Pitzer (1980). Thermodynamic models describing electrolytic systems have different characteristics to models for traditional solutions, because these solutions have an electrical charge in the liquid phase. Therefore, in order to model phase equilibrium, the non-idealities of the liquid phase will be described by the Pitzer equation of state and the non-idealities of the vapor phase will be described by the virial equation of state. The thermodynamic model for predicting phase equilibrium was implemented in Fortran 90. The results show that the two models are capable of describing the system studied, since the average deviations between the simulated and experimental data are 8.48% for Sander *et al.* (1986) and 3.90% for Pitzer (1980).

Keywords: Electrolytic systems. Phase equilibrium. Debye-Hückel model.

Resumo

Este artigo tem como objetivo avaliar a influência do modelo para descrever o termo de Debye-Hückel na predição do equilíbrio de fases envolvendo sistemas eletrolíticos. Para tal, avaliou-se o ponto de bolha para o sistema (dióxido de enxofre - água) com os modelos de Debye-Hückel propostos Sander *et al.* (1986) e Pitzer (1980). Os modelos termodinâmicos que descrevem sistemas eletrolíticos possuem características diferentes dos modelos para soluções tradicionais, pois estas soluções apresentarem carga elétrica em fase líquida. Assim, para a modelagem do equilíbrio de fases, as não idealidades da fase líquida serão descritas pela equação de estado de Pitzer e as não idealidades da fase vapor serão pela equação de estado virial. O modelo termodinâmico para predição do equilíbrio de fases foi implementado em Fortran 90. Resultados evidenciam que os dois modelos são capazes de descrever o sistema estudado, uma vez que os desvios médios entre os dados simulados e experimentais são de 8,48% para o Sander *et al.* (1986) e 3,90% para o Pitzer (1980).

Palavras-chave: sistemas eletrolíticos, equilíbrio de fases e modelo de Debye-Hückel.

1. Introdução

A capacidade de predição do equilíbrio líquido-vapor (ELV) em sistemas aquosos contendo eletrólitos é crucial na engenharia de processos, uma vez que estes sistemas são encontrados numa variedade de segmentos da indústria química. Segundo Almeida (2010) muitos processos industriais exigem informações sobre o equilíbrio de fases de soluções contendo eletrólitos, tais como: captura de CO_2 , o particionamento em sistemas bioquímicos, precipitação e processos de cristalização de energia geotérmica ou lamas de perfuração, a dessalinização da água, o controle da poluição, a produção de gás natural de aquíferos de alta pressão onde o gás está em equilíbrio com salmouras, o processamento de alimentos e a produção de fertilizantes.

Além disso, eletrólitos são utilizados como agentes de separação para destilação azeotrópica ou extrativa, Costa (2011) destaca que devido às fortes interações provocadas pelas forças eletrostáticas destes compostos é possível, mesmo em baixas concentrações, deslocar fortemente o equilíbrio de soluções e assim “quebrar” o azeotropismo. Esse mesmo autor afirma que outra área de estudo nas quais eletrólitos tem um papel importante é a área de biotecnologia. Aminoácidos e peptídeos são eletrólitos que se dissociam parcialmente e para o processo de purificação dos mesmos são necessários conhecimentos do equilíbrio de fases em sistemas eletrolíticos. Portanto devido a sua importância industrial, e à dificuldade de obter dados experimentais nas condições de operação e o processo de amostragem ser complexo, modelos que descrevem este equilíbrio são de grande importância.

Edwards (1975) equacionou o equilíbrio líquido-vapor envolvendo: balanço por espécie, balanço de carga, equilíbrio químico e equilíbrio de fases. No que diz respeito ao cálculo do equilíbrio líquido-vapor em soluções aquosas contendo eletrólitos fracos é necessário conhecer a constante de equilíbrio químico, além do coeficiente de atividade para os solutos e para o solvente (água). Para a fase vapor, também se faz necessário o conhecimento do coeficiente de fugacidade para todos os componentes presentes no equilíbrio de fases. Porém, modelar rigorosamente sistemas como estes não é uma tarefa trivial, tendo em vista que a presença de carga na fase líquida representa grande desvio da idealidade.

Na formulação do ELV para sistemas eletrolíticos, o termo eletrostático é calculado com a equação de Debye-Hückel. Ele descreve as interações de longo alcance entre as espécies em solução. O termo de Debye-Hückel proposto Pitzer (1980) foi utilizado por Darde *et al.* (2010) e Rosa *et al.*, (2021) para descrição do ELV de sistemas eletrolíticos ternários ($\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$). Freitas *et al.* (2013) e Goppert (1988), por outro lado, utilizaram o modelo proposto por Sander *et al.* (1986). Embora se observe aplicação de dois modelos para a descrição do equilíbrio de fases em sistemas eletrolíticos, percebe-se, até o conhecimento dos autores, que não há na literatura um estudo comparativo entre eles. Tendo isso em vista, esse estudo tem como objetivo avaliar a influência do modelo para descrever o termo de Debye-Hückel na predição do equilíbrio de fases envolvendo sistemas eletrolíticos. Para tal, avaliou-se o equilíbrio de fases para o sistema ($\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$) com os modelos de Debye-Hückel propostos Sander *et al.* (1986) e Pitzer (1980).

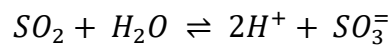
Na indústria, o SO_2 é utilizado para como matéria-prima para a produção de ácido sulfúrico. Ele pode, ainda, ser aplicado como desinfetante, conservante de alimentos, antisséptico, branqueador e antibacteriano. No ramo de produção de bebidas, como o vinho, o SO_2 é utilizado para inibir a ação de leveduras. Sob esse prisma, o modelo proposto nesse estudo é fundamental para auxiliar a modelagem de equipamentos industriais onde sistemas eletrolíticos estão presentes. Portanto, primeiramente o modelo termodinâmico para eletrólitos fracos, proposto em Edwards (1975), é apresentado e aplicado a mistura $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Em seguida, propõe-se um diagrama de blocos para a modelagem termodinâmica do sistema em questão. Posteriormente, os resultados apresentados e discutidos. Por fim, o artigo é concluído.

2. Modelagem termodinâmica

A modelagem de um sistema eletrolítico envolve a caracterização de dois equilíbrios que ocorrem simultaneamente:

- Equilíbrio químico na fase líquida, decorrente da dissociação das espécies em solução aquosa, e;
- Equilíbrio de fases entre as espécies remanescentes na sua forma molecular na fase líquida e na fase vapor.

Segundo Edwards (1975) a análise termodinâmica do equilíbrio de fases de eletrólitos fracos em solução aquosa é baseada em quatro princípios: balanço de massa, balanço de carga, equilíbrio químico e equilíbrio de fases. Conforme citado anteriormente, o estudo comparativo entre os modelos para descrição do termo de Debye-Huckel será feito através da modelagem do sistema SO_2 e H_2O , onde a reação de dissociação é dada por:



A seguir as equações inerentes a cada um dos balanços detalhados em Edwards (1975) para a modelagem de sistemas eletrolíticos, já expressa em termos dos componentes do sistema SO_2 e H_2O são apresentadas.

2.1. Balanço de massa global

A Eq. (1) representa o balanço de massa global para o sistema SO_2 e H_2O :

$$M_{SO_2} = m_{SO_2} + \frac{1}{3}(m_{H^+} + m_{SO_3^-}) \quad (01)$$

onde M_{SO_2} é a molalidade do SO_2 antes de ocorrer a dissociação. m_{SO_2} , m_{H^+} e $m_{HSO_3^-}$ são, a molalidade do SO_2 após a dissociação, a molalidade do cátion gerado (H^+) e a molalidade do ânion gerado (HSO_3^-). De acordo com Edwards (1975), as concentrações dos íons H^+ e OH^- que resultam da dissociação da água podem ser desprezadas, pois as concentrações resultantes da dissociação do SO_2 são muito maiores.

2.1. Balanço de carga na fase líquida

O balanço de cargas na fase líquida, onde i se refere aos componentes do sistema, é expresso por:

$$z_{SO_2} m_{SO_2} + z_{H_2O} m_{H_2O} + z_{H^+} m_{H^+} + z_{SO_3^-} m_{SO_3^-} = 0 \quad (02)$$

$$m_{H^+} + (-2) \cdot m_{SO_3^-} = 0 \quad (03)$$

$$m_{H^+} = 2 m_{SO_3^-} \quad (04)$$

2.2. Equilíbrio químico

O terceiro balanço é o equilíbrio químico envolvendo as quantidades não dissociadas e as dissociadas sob a forma de eletrólitos fracos. Para o sistema objeto de estudo deste trabalho tem-se:

$$K_j(T) = \frac{a_{H^+} a_{SO_3^-}}{a_{SO_2}} \quad (05)$$

onde a_i é a atividade dos solutos $i = SO_2, H^+, HSO_3^-$. Edwards (1975) apresenta uma correlação para o cálculo do $K_j(T)$ (Equação 09). Os valores das constantes C_i estão expressos na Tabela 1 bem como a faixa de temperatura em que as mesmas foram ajustadas.

$$\ln K_j = C_1 + C_2/T + C_3 \ln T + C_4 T \quad (06)$$

Tabela 1- Valores da constante de reação

	C_1	C_2	C_3	C_4	Intervalo de T
SO_2	1958,84	-50481,0	-344,331	0,563442	$273K < T < 323 K$

2.3. Equilíbrio de fases

Para um sistema fechado onde existem fases em equilíbrio, o critério geral de equilíbrio de fases impõe que o potencial químico de cada espécie presente seja igual em todas as fases. Logo:

$$\mu^L = \mu^V \quad (07)$$

Para o soluto sistema SO_2 tem-se:

$$y_{SO_2} \phi_{SO_2} P = m_{SO_2} \gamma_{SO_2} H_{SO_2} \quad (08)$$

onde y_{SO_2} é a composição na fase vapor, ϕ_{SO_2} representa o coeficiente de fugacidade para fase vapor, P é a pressão do sistema, H_{SO_2} é a constante de Henry, γ_{SO_2} é o coeficiente de atividade e m_{SO_2} é a concentração molar do soluto. O coeficiente de fugacidade ϕ_{SO_2} foi estimado pela equação Virial:

$$\phi_{SO_2} = \exp\left(\frac{B_{SO_2} P}{RT}\right) \quad (09)$$

onde o termo B_{SO_2} foi determinado pelo segundo coeficiente virial.

Para o solvente (água), tem-se:

$$(1 - y_{SO_2}) \phi_{H_2O} P = (1 - x_{SO_2}) \gamma_{H_2O} P_{H_2O}^{sat} \quad (10)$$

Como discutido em Edwards (1975) $\phi_{H_2O} = 1$ pois as pressões consideradas são baixas, conseqüentemente a fase vapor pode ser considerada ideal. Além disto, como a solução é diluída podemos fazer $(1 - x_{SO_2}) \approx 1$ e $\gamma_{H_2O} = 1$. Deste modo obtém-se:

$$(1 - y_{SO_2}) P = P_{H_2O}^{sat} \quad (11)$$

Pelas relações de equilíbrio de fases, a pressão total é dada por:

$$P = P_{H_2O}^{sat} + y_{SO_2} P = P_{H_2O}^{sat} + P_{SO_2} \quad (12)$$

O cálculo do coeficiente de atividade, como já mencionado previamente, foi abordado utilizando a equação de Pitzer que assume a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = z_i^2 f^\gamma + 2 \sum_{j \neq H_2O} m_j B_{ij} + z_i^2 \sum_{j \neq H_2O} \sum_{k \neq H_2O} m_j m_k B'_{jk} \quad (13)$$

onde z_i valor absoluto da carga do componente i ; B_{ij} e B'_{jk} são parâmetros de iterações entre as espécies, obtidos pelas relações 16 e 16 respectivamente. f^γ é expressão de Debye-Hückel que descreve as interações de longo alcance entre as espécies em solução. Ele pode ser calculado pela Equação 14 proposta por Sander *et al.* (1986) ou pela Equação 15 de Pitzer, (1980).

$$f^\gamma = -A_\gamma \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2\sqrt{I}) \right] \quad (14)$$

$$f^\gamma = - \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} \frac{A_\gamma}{3} \left[\frac{2 z_i^2}{\rho} \ln(1 + \rho I^{1/2}) + \frac{z_i^2 I^{1/2} - 2I^{3/2}}{1 + \rho I^{1/2}} \right] \quad (15)$$

onde A_γ é a constante de Debye-Huckel e I , a força iônica vista na Equação 16.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i \quad (16)$$

$$B_{ij} = \beta_0 + \frac{\beta_1}{2I} [1 - (1 + 2\sqrt{I}) \cdot \exp(-2\sqrt{I})] \quad (17)$$

$$B'_{ij} = \frac{\beta_1}{4I^2} [-1 + (1 + 2\sqrt{I} + 2I) \cdot \exp(-2\sqrt{I})] \quad (18)$$

Como a água é o solvente da mistura, o cálculo da atividade da água é dado por:

$$\ln a_w = M_w \left[\frac{2A_\phi I^{3/2}}{1 + 1.2\sqrt{I}} - \sum_{i \neq H_2O} \sum_{j \neq H_2O} m_i m_j B_{ij}^\phi \right] - M_w \sum_{i \neq H_2O} m_i \quad (19)$$

sendo M_w o peso molecular da água e B_{ij}^ϕ , parâmetro de iteração entre as espécies, conforme visto abaixo.

$$B_{ij}^\phi = \beta_0 + \beta_1 \exp(-2\sqrt{I}) \quad (20)$$

2.4. Diagrama de Blocos

O modelo termodinâmico apresentado anteriormente foi implementado na linguagem de programação Fortran 90 de acordo com o diagrama de blocos apresentado a seguir. Para resolução das equações propostas no modelo, utilizou-se o método de iteração com base em um erro/tolerância. Logo boas estimativas iniciais de m_A e γ são necessárias, já que estas estimativas influenciam diretamente na convergência do modelo. Com relação ao critério de convergência, um estudo preliminar revelou que o valor da tolerância exerce influência nos resultados, uma vez que estes apresentavam valores de ordem de grandeza pequenos. Logo, o valor da tolerância adotado neste estudo foi de $tol = 10 \times 10^{-10}$.

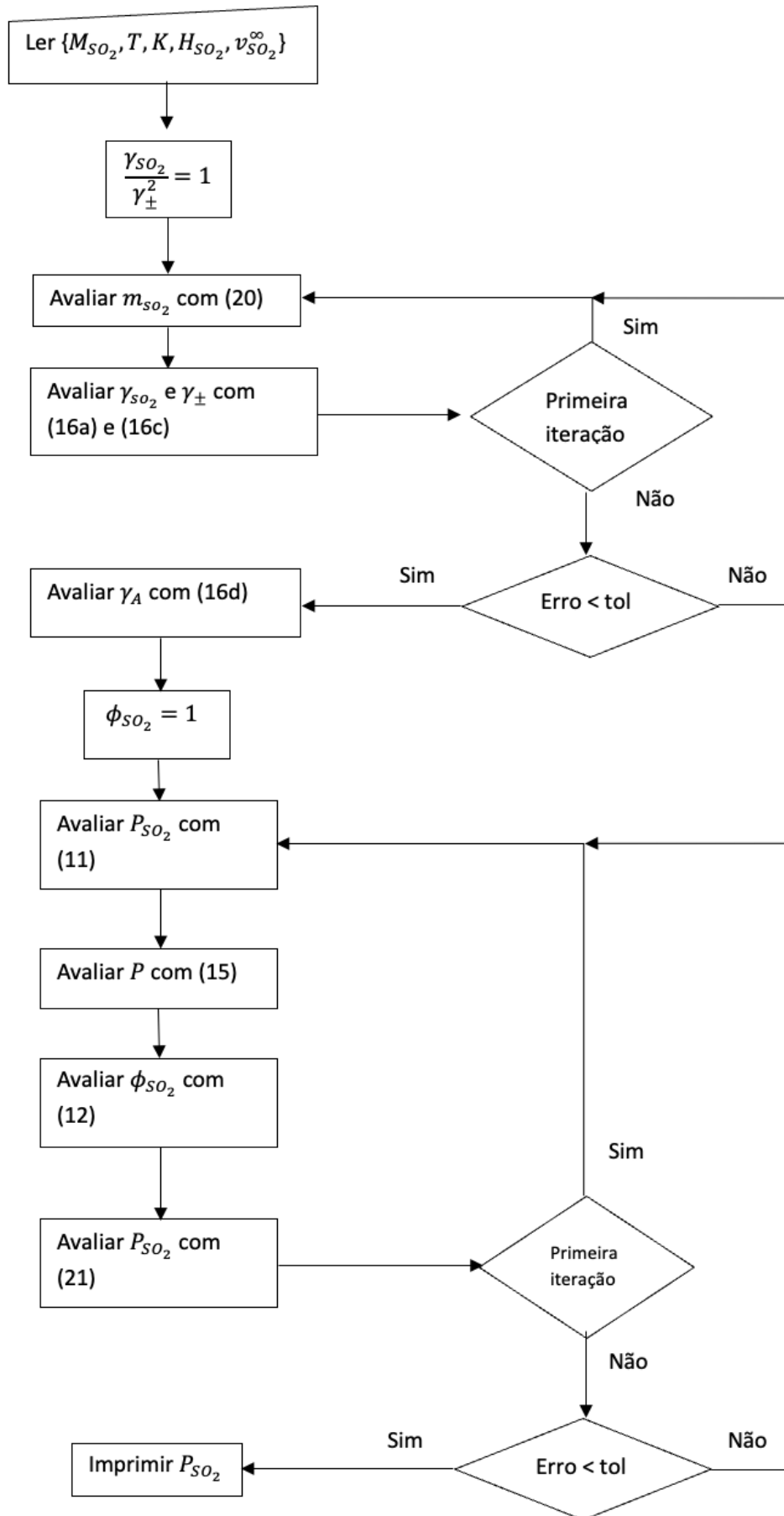


Figura 1- Diagrama de Blocos da Implementação do Modelo

3. Resultados e discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados do ELV para o sistema SO_2 e H_2O utilizando dois modelos para o termo de Debye Huckel. Os resultados simulados são comparados com os dados experimentais de pressão parcial e pressão total de com dados experimentais de Sherwood (1925) e Morgon (1931) publicados em Edwards (1975) ambos na temperatura de 10°C .

Após implementação do modelo, foi possível acompanhar a evolução de todas as etapas para o cálculo da pressão parcial. Os resultados expressos na Tabela 2 e 3 são correspondentes a modelagem termodinâmica adotando o modelo de Pitzer (1980) e Sander *et al.* (1986) para o termo de Debye-Hück. As Tabelas (2 e 3) mostram os valores simulados e os desvios em cada caso. Como fonte de dados experimentais, utilizou-se pressão total de Sherwood (1925) e (1931).

Tabela 2- Dados experimentais e simulados de pressão parcial do SO_2 pressão parcial

Molalidade (mol/kg)	Pressão Experimental Sherwood (1925) (atm)	Pressão Calculada (atm)			
		Pitzer (1980)	Desvio (%)	Sander <i>et al.</i> (1986)	Desvio (%)
0.398	0.130	0.126	3.379	0.119	8.372
0.237	0.078	0.076	3.316	0.077	1.913
0.169	0.047	0.053	11.864	0.051	8.475
0.109	0.031	0.032	3.514	0.031	0.958
0.078	0.020	0.022	6.931	0.023	13.861
0.047	0.010	0.012	13.725	0.010	1.961
0.031	0.006	0.007	15.254	0.006	0.000
0.024	0.004	0.005	15.000	0.005	22.500
0.0157	0.002	0.003	8.696	0.003	13.043

Tabela 3- Dados experimentais e simulados de pressão parcial do SO_2

Molalidade (mol/kg)	Pressão Experimental - Morgon (1931) (atm)	Pressão Calculada (atm)			
		Pitzer (1980)	Desvio (%)	Sander <i>et al.</i> (1986)	Desvio (%)
0.4148	0.1453	0.1305	10.186	0.148	1.858
0.1963	0.0604	0.0621	2.815	0.0623	3.146
0.1008	0.0281	0.0294	4.626	0.0279	0.712
0.0532	0.0132	0.0135	2.273	0.0124	6.061

A Figura 2 mostra a comparação dos resultados calculados utilizando Pitzer e Virial e Pitzer e Gás Ideal com dados experimentais de Sherwood (1925) e Morgon (1931) publicados em Edwards (1975) ambos na temperatura de 10°C . De acordo com os resultados mostrados na Figura 2 e nas Tabelas 2 e 3 nota-se uma boa concordância entre os dados calculados pelos dois modelos (Pitzer, 1980 e Sander *et al.* 1986) para a descrição do termo de Debye-Hückel. Entretanto, o modelo proposto por Sander *et al.* (1986) apresenta resultados mais próximos dos dados experimentais onde o desvio médio com relação aos dados de Sherwood (1925) foi de 4,97% e quando comparado com os dados de Morgon (1931) foi 2,99%. Já o modelo com a proposta de Pitzer, (1980) os desvios foram de 9,08 e 7,89% para esses mesmos dados experimentais. Essas simulações foram feitas numa faixa considerável de composição, logo, um teste rigoroso foi realizado. Além disso, os resultados da Figura 2 revelam que um aumento da concentração estequiométrica implica em um aumento do desvio. Este fato pode estar associado à diminuição de íons na fase líquida, de modo que a solução com poucos íons fica mais próxima da idealidade.

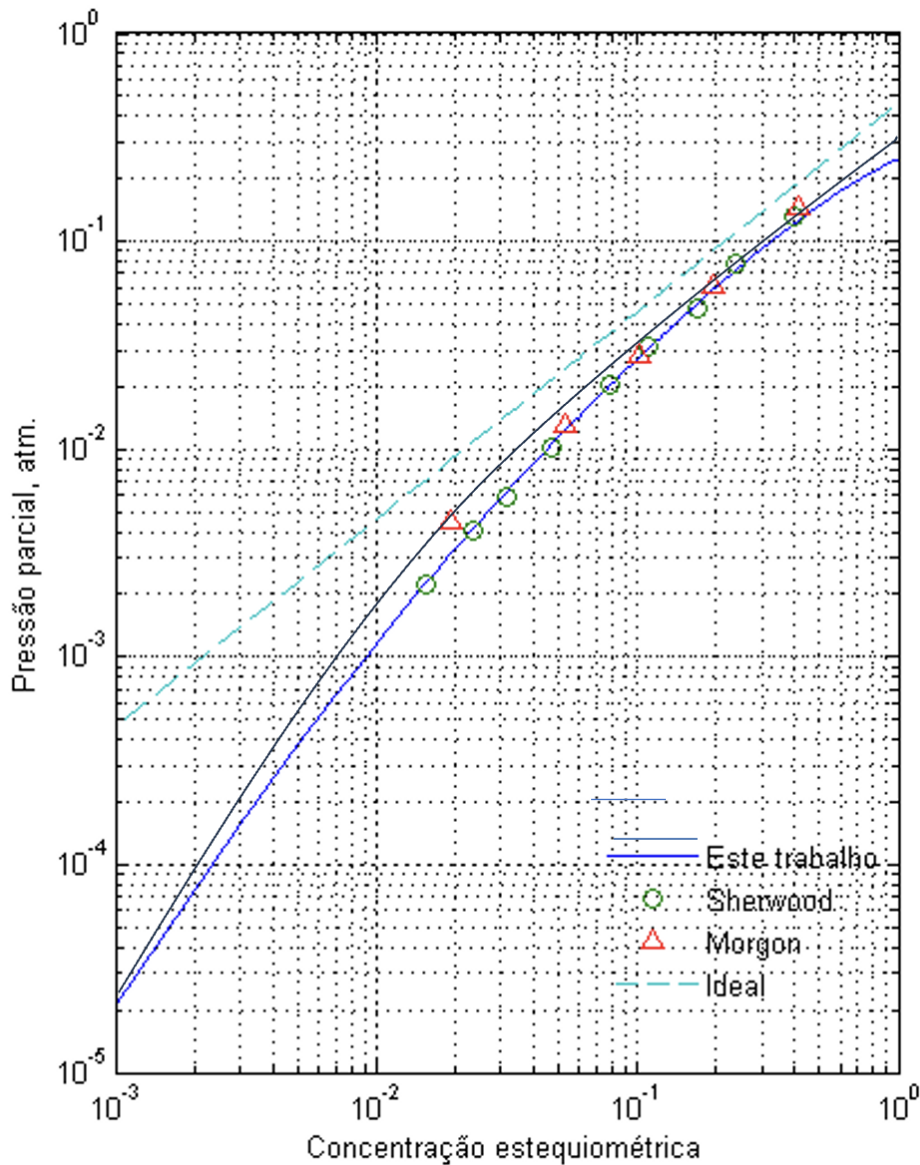


Figura 2- Solubilidade do SO_2 em água, onde a linha preta corresponde aos resultados utilizando o modelo de Sander *et al.* (1986) para o termo de Debye-Huckel e linha azul o de Pitzer (1980).

4. Conclusão

Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo comparativo entre dois modelos (Sander *et al.*, 1986) e Pitzer, 1980) para a descrição do termo de Debye-Hückel no equilíbrio de fases envolvendo sistemas eletrolíticos. Para tal, realizou-se uma modelagem termodinâmica para o sistema $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Os resultados revelam que ambos os modelos descrevem o ELV em questão de forma satisfatória. Além disso, verificou-se uma influência do termo de Debye-Hückel na precisão do modelo. Os desvios médios entre os dados simulados e experimentais são de 8,48% para o Sander *et al.* (1986) e 3,90% Pitzer, (1980). Observou-se, também, que para altas concentrações estequiométricas os desvios médios maiores já que a não idealidade do sistema aumenta com o aumento de íons na fase líquida. Sendo assim, esse trabalho motiva estudos futuros, sobretudo no que diz respeito à aplicação deste modelo em sistemas multieletrólitos bem como na formulação dele com outras equações de estado tais como Nakamura para a fase vapor e UNIQUAC estendida ou NRTL para eletrólitos para a fase líquida.

Referências

- Costa, Cauê Torres De Oliveira Guedes. (2011) Equilíbrio de Fases em Sistemas com Eletrólitos: Análise de Modelos de Energia Livre de Gibbs em Excesso. *Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE*.
- Edwards, T. J., Newman, J. E Prausnitz, J. M. (1975). Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolytes, *AIChE* 5.
- Kurz, F. Rumpf, B And Maurer, G. (1995). Vapor-liquid-solid equilibria in the system NH₃-CO₂-H₂O from around 310 to 470 K: New experimental data and modeling. *Fluid Phase Equilib*; 104: 261-275.
- Freitas, D. A., Costa, G. M. N., Guerrieri, Y.P. (2013). Expanding Aspen Plus® applications with the use of external models, case study: thermodynamic models for electrolyte solutions. 13th *International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design* 26 – 30 May, Iguazu Falls, Argentina – Brazil.
- Goppert, U. And Maurer, G. (1988). Vapor-liquid equilibria in aqueous solutions of ammonia and carbon dioxide at temperatures between 333 and 393 K and pressures up to 7 MPa; *Fluid Phase Equilib.*, v. 41, pp. 153-185.
- Morgan, O. M.; Maass, O. (1931). An Investigation of the Equilibria Existing in Gas-Water Systems Forming Electrolytes, *Can. I. Res.*,5,162.
- Rosa, L. P. S., Cruz, N., Costa, G. M. N. And Pontes, K. V. (2021). A comparative study of thermodynamic models to describe the VLE of the ternary electrolytic mixture H₂O–NH₃–CO₂. *Chemical Product and Process Modelling*, vol. 17, no. 3, pp. 255-271.
- Sander, B.; Fredenslund, A.; Rasmussen, P. (1986) Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chem Eng S.*, 41: 1171–1183.
- Sherwood, T. K. (1925). Solubilities of Sulfur Dioxide and Ammonia in Water. *Ind. Eng. Chm.*, 17,745, 1925.
- Darde, V. W. J. M. V. Well, E. H. Stenby And K. Thomsen. (2010). Modeling of Carbon Dioxide Absorption by Aqueous Ammonia Solutions Using the Extended UNIQUAC Model. *Ind. Eng. Chem. Res*; 49: 12663–12674
- Pitzer, K.S. (1980). Electrolytes. From dilute solutions to fused salts. *J American Chem Soc*, volume 102, pp. 2902-2906, 1980.