

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR ISOTÉRMICO PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANO E DIÓXIDO DE CARBONO

Makezia Mayara da Costa Freitas¹; Cleitiane da Costa Nogueira¹; Vanessa Rafaela Cruz Moura¹;
Mayra Kerolly Sales Monteiro¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química -
makeziamayara@hotmail.com, cleitiane_eq@hotmail.com, vanessa.rafaela_@hotmail.com,
mayra.kerolly@gmail.com

RESUMO

O conhecimento dos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) é de grande importância nos processos industriais, sendo necessária confiança nos dados e modelos que possibilitem prever o comportamento dos sistemas. Este trabalho tem como objetivo o estudo do equilíbrio de fases do sistema etano-dióxido de carbono, a altas pressões, com uma temperatura constante de 283,15K. Com posse dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema em questão, encontrados na literatura, foram aplicados métodos de consistência termodinâmica dos dados através dos testes de área e de desvio. O método de desvios apresentou resultados satisfatórios, enquanto que o teste de área constatou inconsistência nos dados experimentais. Em seguida, realizou-se previsões do sistema, utilizando o software SPECS v5.63 para os modelos de Soave-Redlich-Kwong (SRK) utilizando uma regra de mistura quadrática com os parâmetros de interação k_{ij} e l_{ij} e a mesma equação com a regra de mistura modificada de Huron-Vidal de segunda ordem, com modelo de coeficiente de atividade UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients), ambos com função de pressão de vapor de Mathias-Copeman Parameters, e utilizando o software Microsoft Office Excel para o modelo de Hildebrand & Scatchard. Os dados mostraram que os modelos preditivos SRK com regra de mistura quadrática e 2 parâmetros se adequaram bem aos dados experimentais, no entanto, o modelo UNIFAC não foi capaz de descrever o comportamento experimental.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-vapor, sistema binário, etano, dióxido de carbono.

1. INTRODUÇÃO

Uma etapa cada vez mais necessária aos processos industriais se refere à modelagem e simulação dos mesmos. Para isso, 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 da maior confiança, sendo os dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) um ponto forte nas pesquisas [GUERRA, 2010].

Entende-se por equilíbrio uma condição estática, ou seja, condição na qual há ausência de modificações macroscópicas. No equilíbrio líquido-vapor (ELV), uma única fase líquida encontra-se em equilíbrio com o seu vapor e as composições das fases, líquida e vapor não sofrem variações e suas temperaturas e pressão são iguais [OLIVEIRA, 2002].

No estudo do equilíbrio de fases estão envolvidas diversas variáveis, como temperatura, pressão, natureza química e a composição das substâncias na mistura. A termodinâmica do equilíbrio de fases, abordada por vários livros-texto, busca estabelecer as relações entre tais variáveis, em particular, temperatura, pressão e composição, que prevalecem em última instância quando duas ou mais fases chegam a um estado de equilíbrio [PONTES, 2002].

Do ponto de vista da termodinâmica, nem todos os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de sistemas binários e ternários que constam na literatura

são válidos. O teste de consistência termodinâmica é o método mais eficiente para determinar a veracidade ou não destes dados. Para isso, lança-se mão de técnicas computacionais e numéricas associadas a modelos termodinâmicos e abordagens específicas e, assim, analisam-se os dados a fim de dar um parecer final a respeito de sua consistência sob a ótica da termodinâmica [SMITH *et al.*, 2007; GUIMARÃES & ARCE-CASTILLO, 2015]. Dois testes relativamente simples são o teste da área e dos desvios que tem sua consistência relacionada com a Tabela 1, onde ΔT e ΔP são variação de temperatura e pressão, respectivamente.

Tabela 1: Critério de qualidade dos dados de ELV baseado no teste de consistência dos desvios* e da área.

Classe	ΔT ou ΔP^{**} (%)	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 ($\Delta y_1 < 0,01$)

** Desvio relativo

*** A/B Área menor sobre área menor do gráfico $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_i .

A aplicação destes testes é de suma importância, uma vez que, a confiança dos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) torna-os ferramentas para o desenvolvimento de novos métodos de correlação e predição. Além de ser útil para testar teorias de misturas e ser aplicadas em simuladores. Os modelos

de predição mais comuns são: Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Soave-Redlich-Kwong com associação (SRK+CPA), Wilson, NRTL, UNIFAC, UNIQUAC.

A utilização do dióxido de carbono como solvente supercrítico é bastante ampla, uma vez que, é barato, inerte e abundante.

Encontrado no processamento de derivados de petróleo, na indústria farmacêutica e em separações biotecnológicas, o comportamento de fases do dióxido de carbono se torna um tema bastante atrativo para pesquisas no que diz respeito à representação e predição de dados de equilíbrio líquido-vapor dessa substância [BERRO *et. al.*, 1996]. A injeção de CO₂ é utilizada em recuperação avançada de petróleo, aumentando a produção petróleo, por exemplo, na exploração em poços maduros [ROMERO & PEREIRA, 2014]. Desde modo vê-se a importância do conhecimento de equilíbrio de fases de sistemas CO₂/hidrocarboneto.

Visando analisar e explorar os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema etano-dióxido de carbono, o presente trabalho propõe testar a veracidade dos dados experimentais pelos testes de consistência de desvios e de área, e realizar predições do sistema com a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) utilizando uma regra de mistura quadrática com os parâmetros de interação kij e lij e a mesma equação com a regra de mistura modificada de Huron-Vidal de segunda ordem, com modelo de coeficiente de atividade UNIFAC, ambos com função de pressão de vapor de Mathias-Copeman Parameters, e modelo de Hildebrand & Scatchard.

2. METODOLOGIA

O desenvolvimento deste trabalho consistiu em realizar busca de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema etano-dióxido de carbono, testar sua consistência e comparar os dados experimentais com modelos termodinâmicos. Os dados experimentais foram encontrados no artigo de Katayama & Kazunari [1977], publicado na revista *Fluid Phase Equilibria*, tendo como título: ***Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the ethane-carbon dioxide system at high pressures.***

2.1. Teste de consistência

2.1.1. Teste de consistência da área

O teste de consistência de área inter-relaciona os coeficientes de atividade dos componentes da mistura, baseando-se em correlações derivadas da equação de Gibbs-Duhem. O teste foi realizado pelo software Microsoft Office Excel em conjunto com o software SPECS v5.63. Primeiramente os dados experimentais foram inseridos no SPECS v5.63 para obtenção dos coeficientes de fugacidade dos componentes, e então utilizou-se as Equações 1 e 2 para obtenção dos coeficientes de atividade.

$$poy_i = \exp \left[\frac{V_i^L}{RT} (P - P_i^{sat}) \right] \quad [1]$$



$$x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} p_{oy_i} = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad [2]$$

Onde v_i^L é o volume do líquido saturado do componente i puro, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura do sistema, P é a pressão do sistema, P_i^{sat} é a pressão de vapor do componente i puro, x_i é a fração molar do componente i na fase líquida, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i , ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do vapor do componente i puro, y_i é a fração molar do componente i na fase vapor e $\hat{\phi}_i^V$ é o coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente i .

Tendo os coeficientes de atividade dos dois componentes nas diferentes pressões foi gerado um gráfico $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 . Então a consistência dos dados é avaliada pela Tabela 1.

2.1.2. Teste de consistência dos desvios

O teste dos desvios foi realizado pela ferramenta computacional CONSIST, os dados experimentais e algumas propriedades dos componentes (momento dipolo, raio de geração, temperatura crítica, pressão crítica, fator de compressibilidade crítico e parâmetro

de solvatação) é fornecido ao programa e este gera os desvios relativos do cálculo da composição da fase vapor em relação aos dados experimentais. E então, é avaliada a consistência dos dados pela Tabela 1.

2.2. Predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor

2.2.1. Modelo de Soave-Redlich-Kwong associada à regra de mistura quadrática com os parâmetros de interação k_{ij} e l_{ij}

A predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor com o modelo Soave-Redlich-Kwong (SRK) utilizando a regra de mistura quadrática com os parâmetros de interação k_{ij} e l_{ij} , e função de pressão de vapor de Mathias-Copeman Parameters, foi realizada pelo software SPECS v5.63. Primeiramente foram gerados os dados desconsiderando os parâmetros de interação, em seguida realizou-se a regressão para a obtenção destes e novamente gerou-se os dados de equilíbrio líquido-vapor. Os dados obtidos foram comparados com os dados experimentais de modo a verificar se eles descrevem bem o sistema.

2.2.2. Modelo de Soave-Redlich-Kwong associada à regra de mistura modificada de Huron-Vidal de segunda ordem, com modelo de coeficiente de atividade UNIFAC



A predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor com o modelo Soave-Redlich-Kwong (SRK) utilizando a regra de mistura modificada de Huron-Vidal de segunda ordem, com modelo de coeficiente de atividade UNIFAC, e função de pressão de vapor de Mathias-Copeman Parameters, foi realizada pelo software SPECS v5.63. Especificado o modelo foram gerados os dados de equilíbrio líquido-vapor, e estes foram comparados com os dados experimentais de modo a verificar se descrevem bem o sistema.

2.2.3. Modelo de Hildebrand & Scatchard

A predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor com o modelo de Hildebrand & Scatchard foi realizada utilizando o software Microsoft Office Excel, seguindo as Equações 3, 4, 5 e 6.

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \phi_2^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad [3]$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \phi_1^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad [4]$$

Sendo γ_1 e γ_2 os coeficientes de atividade dos componentes 1 e 2, v_1 e v_2 os volumes específicos dos componente 1 e 2, ϕ_1^2 e ϕ_2^2 o quadrados dos coeficientes de

fugacidade dos componentes 1 e 2 e, δ_1 e δ_2

os parâmetros de solubilidade do componentes 1 e 2.

$$P_c = \sum_{i=1}^2 \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[\frac{v_i^L}{RT} (P_c - P_i^{sat}) \right]}{\hat{\phi}_i^V} \quad [5]$$

$$y_i^c = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_c} \quad [6]$$

Onde P_c é a pressão crítica e y_i^c é a fração molar da fase gasosa do componente na pressão crítica.

2.3. Cálculo do erro

Os resultados das predições foram avaliados calculando-se os desvios entre os dados obtidos pelos programas computacionais e o encontrado na literatura. O desvio absoluto foi obtido pela Equação 7 e o desvio relativo percentual pela Equação 8.

$$E_{abs} = valor_{exp} - valor_{teórico} \quad [7]$$

$$E_r(\%) = \frac{valor_{exp} - valor_{teórico}}{valor_{exp}} * 100 \quad [8]$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os dados isotérmicos (10°C) de pressão, fração molar da fase líquida e vapor experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) encontrados na literatura.

Tabela 2: Dados experimentais isotérmicos (10°C) de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etano(1)-dióxido de carbono(2)

P(atm)	x_1	y_1
29,99	0	0
34,21	0,0432	0,0594
36,06	0,1077	0,1320
37,27	0,1696	0,1908
39,29	0,2402	0,2494
40,46	0,2534	0,2624
44,89	0,3029	0,3040
46,18	0,3192	0,3041
48,34	0,3815	0,3590
48,9	0,4379	0,4070
49,25	0,5801	0,5157
49,31	0,6209	0,5443
49,25	0,7732	0,6850
49,25	0,8076	0,7176
48,76	0,8496	0,7667
48,1	0,8734	0,8021
46,39	0,9153	0,8611
44,41	1	1

3.1. Testes de consistência

Os testes de consistência são medidas bastante úteis devido dar confiança aos dados experimentais, uma vez que estes estão sujeitos tanto a erros do operador quanto a erros instrumentais.

Para realização do teste de área foi necessário realizar a correção da pressão sobre a fugacidade dos componentes, uma vez que, o sistema encontra-se a altas pressões, não possuindo o comportamento ideal. Plotando-se o diagrama do logaritmo da razão dos coeficientes de atividade do componente

1 e 2 em função da fração molar da fase líquida, $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 , realizou-se o ajuste da curva onde observou que o que melhor a representou foi o polinômio de segunda ordem, em seguida foi calculada a razão entre a área menor e a área maior formada pela curva acima e abaixo do eixo das abscissas, como representada na Figura 1.

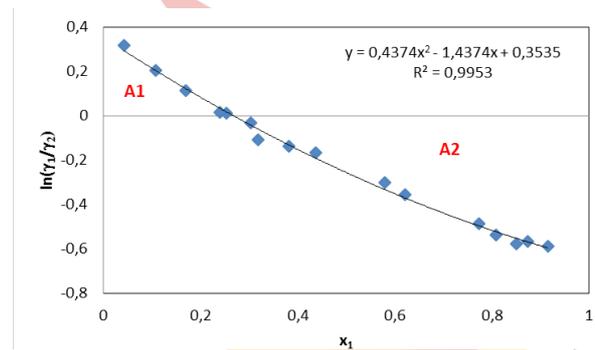


Figura 1: Diagrama do teste de consistência de área do sistema etano(1)-dióxido de carbono(2).

A Tabela 3 apresenta os valores de áreas calculados, bem como a razão entre elas. Ao recorrer a Tabela 1, percebe-se que os dados experimentais são inconsistentes pelo teste da área, sendo sugerido estimar o equilíbrio líquido-vapor por outro caminho.

Tabela 3: Áreas calculadas, segundo o teste de área

Área 1	Área 2	Área1/Área2
0,0458	0,2656	0,1724

Os dados obtidos no teste de consistência dos desvios, mostrados na Tabela 4, foram obtidos na primeira interação com 11 graus de liberdade, os desvios médios podem ser observados na Tabela 5.



Tabela 4: Teste de consistência dos desvios para os dados experimentais do sistema etano(1)-dióxido de carbono(2)

X_1	P_{EXP}	P_{EST}	Y_{1EXP}	Y_{1EST}	γ_1	γ_2	ϕ_1	ϕ_2
0,0000	44,4100	44,4100	0,0000	0,0000	2,3088	1,0000	0,6842	0,7739
0,0432	46,3900	46,3762	0,0594	0,0659	1,9549	1,0035	0,6713	0,7652
0,1077	48,1000	48,0588	0,1320	0,1360	1,6388	1,0177	0,6601	0,7579
0,1696	48,7600	48,8203	0,1908	0,1902	1,4645	1,0360	0,6553	0,7552
0,4020	49,2500	49,2630	0,2494	0,2469	1,3444	1,0589	0,6515	0,7534
0,2534	49,2500	49,2771	0,2624	0,2572	1,3275	1,0632	0,6514	0,7535
0,3029	49,3100	49,2887	0,3040	0,2955	1,2741	1,0801	0,6504	0,7535
0,3192	49,2500	49,2344	0,3041	0,3080	1,2591	1,0859	0,6505	0,7539
0,3815	48,9000	48,8790	0,3590	0,3550	1,2093	1,1098	0,6518	0,7558
0,4379	48,3400	48,3257	0,4070	0,3966	1,1708	1,1350	0,6544	0,7586
0,5801	46,1800	46,1010	0,5157	0,4998	1,0888	1,2243	0,6657	0,7692
0,6209	44,8900	45,0170	0,5443	0,5297	1,0692	1,2582	0,6730	0,7752
0,7732	40,4600	40,4720	0,6850	0,6619	1,0168	1,4111	0,6988	0,7968
0,8076	39,2900	39,1907	0,7176	0,6993	1,0101	1,4466	0,7058	0,8026
0,8496	37,2700	37,2823	0,7667	0,7504	1,0044	1,4861	0,7183	0,8125
0,8734	36,0600	36,1360	0,8021	0,7826	1,0023	1,5052	0,7259	0,8185
0,9153	34,2100	34,1797	0,8611	0,8461	1,0004	1,5302	0,7377	0,828
1,0000	29,9900	29,9900	1,0000	1,0000	1,0000	1,5281	0,7657	0,8501

Tabela 5: Desvios médios do teste dos desvios para pressão e Y_{etano}

Desvio médio em P	0,0415
Desvio médio em Y	0,0105

Relacionando os dados obtidos com a Tabela 1 percebeu-se que os dados são consistentes, segundo este método. Os dados mostram ainda que os coeficientes de atividade e fugacidade propõem um afastamento da idealidade, o que pode ser explicado pela condição do sistema, altas pressões.

3.2. Predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor

A aplicação de modelos termodinâmicos preditivos é uma atividade que facilita a simulação de diversos processos, pois, uma vez que eles se adéquam bem a um determinado sistema, seus parâmetros podem ser utilizados para representar o sistema em condições similares, sem que haja necessidade de novos testes experimentais, daí a importância de se ter também confiança nos dados experimentais.

O desempenho da equação de estado dependerá também da regra de mistura utilizada e dos valores atribuídos aos

parâmetros. O trabalho propôs a equação SRK para duas regras de misturas distintas.

A Figura 2 apresenta os dados de equilíbrio líquido-vapor experimentais e os calculados utilizando a equação de estado SRK aliado com a regra de mistura quadrática com dois parâmetros, onde no eixo das ordenadas é representado pela pressão e o das abscissas pelas frações molares do líquido e vapor. Os parâmetros desta regra são independentes da temperatura e composição.

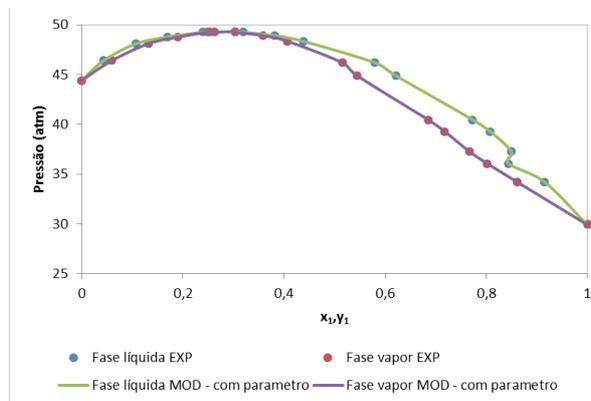


Figura 2: Comparação dos dados experimentais do sistema etano-dióxido de carbono com o modelo SRK com regra de mistura quadrática

A Figura 3 apresenta os dados de equilíbrio líquido-vapor experimentais e os calculados utilizando a equação de estado SRK aliado com a regra de mistura de Huron-Vidal de segunda ordem, com modelo de coeficiente de atividade UNIFAC, onde no eixo das ordenadas é representado pela pressão e o das abscissas pelas frações molares do líquido e vapor. Neste modelo os coeficientes de atividade são calculados a partir de

contribuições de vários grupos que formam as moléculas de um sistema.

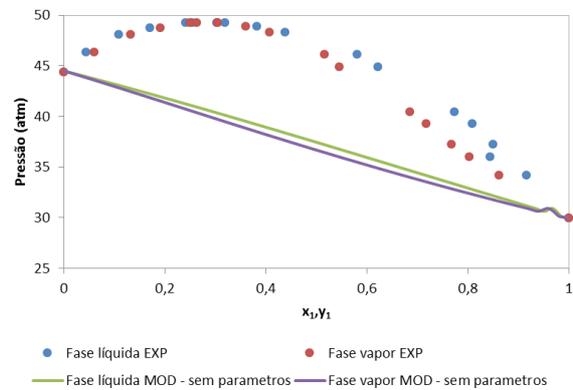


Figura 3: Comparação dos dados experimentais do sistema etano-dióxido de carbono com o modelo SRK com regra de mistura Huron-Vidal de segunda ordem, com modelo de coeficiente de atividade UNIFAC

Os diagramas mostrados nas Figuras 2 e 3, mostram que o modelo SRK combinado com a regra de mistura quadrática com dois parâmetros possui comportamento similar aos dados experimentais com erro em y de 4,78% e 0,58% em P , enquanto que o modelo SRK combinado com regra de mistura de Huron-Vidal de segunda ordem, e modelo de coeficiente de atividade UNIFAC apresenta desvio significativo dos dados experimentais.

Pontes (2002), estudando diagramas de fases afirma que existem casos em que o modelo UNIFAC é incapaz de ajustar alguns parâmetros necessários para a predição de certos equilíbrios de fases, indicando como opção de modelo de atividade o modelo UNIFAC modificado.



O modelo preditivo de coeficiente de atividade de Hildebrand & Scatchard foi utilizado pra verificar o comportamento do sistema, para isso considerou-se a correção da pressão, uma vez que o modelo é adequado assumindo o comportamento ideal e o sistema encontra-se a altas pressões. A Tabela 6 mostra os dados obtidos pelo método de Hildebrand & Scatchard.

Tabela 6: Dados obtidos pelo modelo de Hildebrand Scatchard para o sistema etano(1)-dióxido de carbono(2)

γ_1	γ_2	P^{cal} (kPa)	y^{c_1}	y^{c_2}
1,0000	1,0001	3483,6739	0,8906	0,1094
1,0000	1,0001	3685,0189	0,8454	0,1546
1,0000	1,0001	3817,8847	0,8227	0,1773
1,0000	1,0001	4040,4237	0,7857	0,2143
1,0000	1,0001	4167,7237	0,7551	0,2449
1,0000	1,0000	4644,3108	0,6327	0,3673
1,0000	1,0000	4783,8378	0,6050	0,3950
1,0000	1,0000	4994,9083	0,4936	0,5064
1,0000	1,0000	5043,7079	0,4482	0,5518
1,0000	1,0000	5066,923	0,3954	0,6046
1,0000	1,0000	5069,5689	0,3812	0,6188
1,0000	1,0000	5050,2251	0,3348	0,6652
1,0001	1,0000	5047,0801	0,3226	0,6774
1,0001	1,0000	4976,3829	0,2491	0,7509
1,0001	1,0000	4891,6852	0,1792	0,8208
1,0001	1,0000	4694,5742	0,0829	0,9171

Analisando os dados da Tabela 6, percebe-se que os coeficientes de atividade obtidos se afastam pouquíssimo da unidade mostrando que o modelo descreve bem a predição desse coeficiente. O erro absoluto em foi de 0,0665 e o erro relativo em P foi de 1,25%, se adequando bem ao sistema em questão.

4. CONCLUSÕES

Os resultados adquiridos no decorrer do desenvolvimento deste trabalho mostraram a importância dos testes de consistência dos dados experimentais e que um sistema pode apresentar um determinado nível de consistência, enquanto outro não para o mesmo experimento. No trabalho em questão o deste de áreas apresentou como resultado a inconsistência dos dados experimentais, já o teste dos desvios foi bastante satisfatório, quanto à consistência. A predição dos dados mostrou que a equação de estado SRK associado a uma regra de mistura quadrática com dois parâmetros e o modelo de Hildebrand & Scatchard se representaram bem o comportamento do sistema, já o modelo SRK associado à regra de mistura de Huron-Vidal de segunda ordem, e modelo de coeficiente de atividade UNIFAC apresenta desvio significativo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERRO, C.; BARNA, L.; RAUZY, E. A *group-contribution equation of state for predicting vapor-liquid equilibria and volumetric properties of carbon dioxide-hydrocarbons systems*. Fluid Phase Equilibria, v. 114, p. 63 – 87, 1996.

GUERRA, D. B. N. *Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões para sistemas de hidrocarbonetos assimétricos*. 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Natal-RN.

GUIMARÃES, J. F. & ARCE-CATILLO, P. F. *Testes de consistência termodinâmica na análise de dados experimentais de equilíbrio de fases em sistemas binários*. Revista de gestão e tecnologia, v. 3, n.1. p. 61 – 68, 2015.

OHGAKI, K & KATAYAMA, T. *Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the ethane-carbon dioxide system at high pressures*. Fluid Phase Equilibria, v. 21, n. 1, p. 55-58, 1977.

PONTES, G. M. A. *Equilíbrio de Fases de Sistemas CO₂/Hidrocarboneto/Água a Altas Pressões*. 2002. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Recife-PE.

ROMERO, O. J. & PEREIRA, F. R. *Modelagem computacional da injeção de dióxido de carbono como método de recuperação de petróleo*. Estudos

Tecnológicos em Engenharia, v. 10, n. 1, p. 10-23, 2014.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. LTC, 2012.

