UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LEVI GOMES DE OLIVEIRA

DESENVOLVIMENTO DE APLICATIVO PARA ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS, RESIDUAIS E TERMODINÂMICAS E AVALIAÇÃO DE EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO

João Pessoa – PB

2017

LEVI GOMES DE OLIVEIRA

DESENVOLVIMENTO DE APLICATIVO PARA ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS, RESIDUAIS E TERMODINÂMICAS E AVALIAÇÃO DE EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO

Trabalho apresentado como exigência do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Nagel Alves Costa

Co-orientadora: Profª. Drª. Josilene de Assis Cavalcante

João Pessoa – PB

2017

O48d Oliveira, Levi Gomes de.
Desenvolvimento de aplicativo para estimativa de propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas e avaliação de equações cúbicas de estado / Levi Gomes de Oliveira.- João Pessoa, 2017.
104 f. : il.-

Orientador: Prof. Dr. Nagel Alves Costa.
Coorientadora: Profª. Drª. Josilene de Assis Cavalcante.
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT

1. Equações Cúbicas. 2. Propriedades Volumétricas. 3. Propriedades Residuais. 4. Propriedades Termodinâmicas. 5. Planilha Eletrônica. I. Título.

UFPB/BC CDU – 66(043)

LEVI GOMES DE OLIVEIRA

Desenvolvimento de aplicativo para estimativa de propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas e avaliação de equações cúbicas de estado

Esta dissertação foi julgada e aprovada pela Banca Examinadora para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

João Pessoa, 31/03/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nagel Alves Costa
Universidade Federal da Paraíba – UFPB
Orientador

Prof. Dr.ª Josilene de Assis Cavalcante
Universidade Federal da Paraíba – UFPB
Co-orientadora

Prof. Dr. Jackson Araujo de Oliveira
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas
Universidade Federal da Paraíba – UFPB

Agradecimentos

A Deus,

Aos meus pais Altanir e Leone pelo amor e carinho.

A minha irmã Lívia pelo carinho e companhia.

A minha namorada Juliene pelo apoio e dedicação.

Aos professores Nagel e Josilene pela orientação e amizade.

Aos muitos amigos que fiz ao longo dessa jornada.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

"A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos". (Marcel Proust)

RESUMO

As propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas são fundamentais para o projeto, avaliação, simulação e otimização de vários equipamentos existentes na indústria química e petroquímica. Estes equipamentos industriais operam através de mudanças nas variáveis primárias (potenciais termodinâmicos), de um estado para outro. Para avaliar as quantidades de calor e de trabalho envolvidas em um determinado processo industrial, o engenheiro químico necessita de dados experimentais das propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas; estas propriedades somente são disponíveis para alguns fluidos comumente utilizados, tais como água, refrigerantes industriais e fluidos criogênicos (fluidos com temperatura normal de ebulição menor que 123,15 K). Atualmente, várias metodologias de cálculos de propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas de substâncias puras e de misturas são utilizadas por programas comerciais, tais como: ASPEN-HYSYS, CHEMCAD, PROSIM, etc. Estes programas caracterizam-se pelo grande investimento inicial para sua aquisição em decorrência de custos de licenciamento do software (fora da realidade da grande maioria das universidades brasileiras, principalmente do Norte-Nordeste) e pela alta complexidade computacional. Evidentemente, o uso eficiente desses programas requer conhecimento da metodologia empregada no aplicativo, a qual não está disponível para o usuário (caixa preta), o que dificulta a sua aplicação para fins educacionais nas disciplinas do curso de Engenharia Química, devido à falta de experiência dos alunos. Diante do exposto, foi proposto o desenvolvimento de um aplicativo EXCEL/VBA capaz de realizar estimativas de propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas a partir das equações cúbicas de estado: van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Wilson, Peng-Robinson e Patel-Teja. O aplicativo desenvolvido se propõe a realizar tais estimativas de forma simples, eficiente e confiável, tendo sido validado através de dados disponíveis na literatura aberta. A partir do aplicativo realizou-se um estudo acerca do desempenho das equações cúbicas abordadas nesse trabalho. Através do aplicativo é possível realizar o projeto de válvulas e turbinas/expansores utilizando equações cúbicas.

Palavras-chave: equações cúbicas, propriedades volumétricas, propriedades residuais, propriedades termodinâmicas, planilha eletrônica.

ABSTRACT

The volumetric, residual and thermodynamic properties are essential to design, assessment, simulation and optimization of several existing equipment at chemistry and petrochemical industry. These types of industrial equipment operate through of changes in the primary variables (thermodynamic potential), from one state to another. In order to evaluate the heat quantities and work involved in a determined industrial process, the chemical engineer needs experimental data of volumetric, residual and thermodynamic properties; these properties only are available to some commonly used fluids, such as water, refrigerants and cryogenic fluids (fluid with normal boiling temperature less than 123,5 K). Nowadays, commercial software utilized various methods of calculus of volumetric, residual and thermodynamic properties related to pure substances and mixtures, for example: ASPEN-HYSYS, CHEMCAD, PROSIM, etc. These programs are characterized by initial great investment due to budget the license of the software (out of reality from the most of Brazilian university, essentially from North-Northeast universities) and high computational complexity. Evidently, the efficient use of these programs requires knowledge from the employed methodology, which are not accessible to the user (black box). For so, these cited software hinder its use for educational purposes due to the lack of experience from the students. Based on the above considerations, an EXCEL/VBA software was proposed to be able of estimating volumetric, residual and thermodynamic properties through following cubic equations of state: van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Wilson, Peng-Robinson and Patel-Teja. Furthermore, it is proposed to the developed application to make such estimates in a simple, efficient and reliable way. In addition, the developed software had being validated through available data in the open literature. From the application program, it was studied the performance of the cubic equations addressed in this work. For last, still it is possible to design valves and turbines/expanders using cubic equations.

Keywords: cubic equations, volumetric properties, residual properties, thermodynamics properties, spreadsheet.

Sumário

1 INTRODUÇÃO 10
2 OBJETIVOS 12
2.1 Objetivo geral 12
2.2 Objetivos específicos: 12
3 EQUAÇÕES DE ESTADO 13
3.1 Estado da arte das Equações Cúbicas 14
3.2 Equações Cúbicas 17
3.3 Vantagens e desvantagens da utilização de equações cúbicas 18
3.4 Comportamento Volumétrico das Equações Cúbicas 18
3.5 Princípio dos Estados Correspondentes 20
4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS 22
4.1 Funções de Estado 22
4.1.1 Energia Interna 22
4.1.2 Entalpia 22
4.1.3 Energia Livre de Gibbs 23
4.1.4 Energia Livre de Helmholtz 23
4.2 Relações de Maxwell 23
4.3 Propriedades Residuais 24
4.3.1 Expressões para estimativa de Propriedades Residuais 25
5 DESENVOLVIMENTO EM MICROSOFT EXCEL/VBA 28
5.1 Utilização do Microsoft Excel/VBA 28
6 METODOLOGIA 30
6.1 Ambiente de desenvolvimento 30
6.2 Desenvolvimento do aplicativo 31
6.3 Roteiros de cálculo 33
6.3.1 Roteiro de cálculo para solução analítica de equações cúbicas 33
6.3.2 Roteiro de cálculo para estimativa de propriedades volumétricas 34
6.3.3 Roteiro para estimativa da pressão de saturação através da regra das iguais áreas de Maxwell 35
6.3.4 Roteiro para o cálculo de propriedades residuais 38
6.3.5 Roteiro para o cálculo de propriedades termodinâmicas 38

6.3.5.1 Estado de referência: Líquido saturado 39
6.3.5.2 Estado de referência: Gás ideal 41
6.4 Fluxogramas do aplicativo 42
6.4.1 Estimativa de propriedades volumétricas 43
6.4.2 Estimativa de propriedades residuais 44
6.4.3 Estimativa de propriedades termodinâmicas 44
6.4.4 Regra das iguais áreas de Maxwell 46
6.4.5 Tabelas de saturação 47
6.4.6 Válvulas 48
6.4.7 Turbinas 50
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES 52
7.1 Descrição do aplicativo desenvolvido 52
7.1.1 Estimativa de propriedades volumétricas de misturas 52
7.1.2 Estimativa de propriedades residuais 55
7.1.3 Estimativa de propriedades termodinâmicas 58
7.1.4 Regra das iguais áreas de Maxwell 62
7.1.5 Confecção de uma tabela de saturação para a água 65
7.1.6 Cálculo de válvulas 69
7.1.7 Cálculo de turbinas e expansores 73
7.2 Validação do aplicativo 77
7.3 Desempenho das Equações Cúbicas 86
7.3.1 Estimativa de propriedades volumétricas de misturas de gás natural 86
7.3.2 Confecção de tabelas de saturação através de equações cúbicas 92
7.3.3 Recomendações 97
8 CONCLUSÃO 98
REFERÊNCIAS 99
APÊNDICE A – Tabela de saturação gerada com o aplicativo EPVT para a água saturada 102
APÊNDICE B – Tabela de saturação gerada com o aplicativo EPVT para a amônia saturada 104

1 INTRODUÇÃO

As informações sobre o comportamento volumétrico de uma substância pura ou de uma mistura são essenciais para o projeto, avaliação, simulação e otimização de vários equipamentos existentes na indústria química e petroquímica. Estes equipamentos industriais operam através de mudanças nas variáveis primárias (temperatura, pressão e composição) de um estado para outro. Para avaliar as quantidades de calor e de trabalho envolvidas em um determinado processo industrial, o engenheiro químico necessita de dados experimentais das propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas; estas propriedades somente são disponíveis para alguns fluidos comumente utilizados, tais como água, refrigerantes industriais e fluidos criogênicos (fluido com temperatura normal de ebulição menor que 123,15 K). Quando não há dados experimentais disponíveis, é necessário recorrer às equações de estado que, por definição, é uma relação entre as propriedades (pressão, temperatura, volume e composição).

As equações de estado são utilizadas para estimar várias propriedades importantes de vários processos industriais, tais como: a) propriedades volumétricas de substâncias puras e de misturas (volume molar, fator de compressibilidade e segundo coeficiente do virial); b) propriedades residuais molares ou específicas de substâncias puras e de misturas (volume, fator de compressibilidade, entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, energia livre de Helmholtz, energia interna); c) propriedades termodinâmicas de substâncias puras e de misturas; d) pressão de vapor; e) entalpia de vaporização; f) propriedades críticas de misturas; g) coeficientes de fugacidades das espécies químicas na mistura de gases não ideais; h) coeficientes de fugacidade nas soluções líquidas não ideais; i) equilíbrio líquido-vapor em sistemas de alta pressão (ponto de orvalho, ponto de bolha e flash).

Em geral, a realização de estimativas através de equações de estado demanda grande quantidade de cálculos. Em função disso convém desenvolver rotinas de cálculos utilizando programas de computador (como Microsoft Excel, Matlab, etc) de modo a automatizar tais estimativas.

O Microsoft Excel é um programa de planilhas eletrônicas pertencente ao pacote Microsoft Office, sendo bastante usado em engenharia devido às seguintes características: ampla disponibilidade, isto é, pode ser encontrado facilmente em laboratórios de informática, computadores pessoais, computadores de empresas, etc; b) grande quantidade de funções predefinidas (matemáticas e estatísticas); c) fácil importação de dados (arquivos de dados,

instrumentos de laboratórios e placa de aquisição de dados); d) diversas ferramentas de análise.

Há ainda a possibilidade de estender as funcionalidades do Excel através da criação de rotinas de cálculo próprias. Para isso, pode-se utilizar o VBA (*Visual Basic for Applications*).

O VBA é uma linguagem de programação de alto nível desenvolvida pela Microsoft. Entre as suas vantagens, pode-se citar: (a) facilidade de desenvolvimento; (b) perfeita integração com o Microsoft Excel, uma vez que as macros criadas em linguagem VBA podem ser executadas a partir do Microsoft Excel; (c) excelente desempenho computacional.

O desenvolvimento utilizando o Microsoft Excel/VBA permite amplo alcance do aplicativo, porém traz uma desvantagem. Plataformas sem suporte ao Excel/VBA, como o sistema operacional Linux, não podem executar o código de forma tão simples. Isso não chega a ser um problema, pois as plataformas mais comuns possuem suporte ao Microsoft Excel/VBA.

Existem diversos aplicativos comerciais como: ASPEN-HYSYS, CHEMCAD, PROSIM, entre outros capazes de realizar estimativas de propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas, porém a aquisição de programas comerciais requer grande investimento inicial em decorrência de custos de licenciamento de software e compra de equipamentos capazes de suportar a grade demanda computacional.

O uso eficiente desses programas requer grande conhecimento do processo a ser simulado, o que dificulta a sua aplicação para fins educacionais. Além disso, os mesmos não fornecem os pormenores de seu desenvolvimento e os campos de aplicação das diversas metodologias empregadas, constituindo uma “caixa preta”.

Em virtude do exposto, propõe-se o desenvolvimento de um aplicativo capaz de realizar estimativas de propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas a partir de equações de estado cúbicas de forma simples e confiável.

Apesar do enfoque educacional, nada impede a utilização do aplicativo com finalidades industriais, uma vez que os cálculos realizados pelo aplicativo são utilizados de forma rotineira no mundo industrial.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um aplicativo Excel/VBA capaz de estimar propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas de fluidos a partir de equações de estado.

2.2 Objetivos específicos:

- Desenvolver um banco de dados contendo as propriedades termofísicas para substâncias comumente utilizadas na indústria química e petroquímica.
- Desenvolver módulos para o projeto de válvulas e turbinas/expansores através de equações cúbicas;
- Validar as rotinas de cálculo do aplicativo desenvolvido com base em dados da literatura;
- Avaliar o desempenho das equações cúbicas utilizadas no cálculo de propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas a partir de dados disponíveis na literatura.

3 EQUAÇÕES DE ESTADO

A determinação de propriedades volumétricas de um fluido é essencial ao projeto, simulação e análise de equipamentos e processos utilizados na indústria química. A descrição do comportamento volumétrico de um fluido é realizada através de equações de estado (EOS). Uma equação de estado é uma equação que relaciona as propriedades primárias da regra das fases de Gibbs (temperatura, pressão, volume e composição). Matematicamente, uma equação de estado é definida como uma função $f(P, V, T, x)$. A mais simples é a equação de estado dos gases ideais que pode ser expressa através da Equação (3.1).

$$PV = RT \tag{3.1}$$

Onde P é a pressão, V o volume molar, R a constante universal dos gases ideais e T a temperatura.

Para representar adequadamente o comportamento de gases reais introduz-se uma nova variável termodinâmica, denominada fator de compressibilidade. A definição matemática do fator de compressibilidade pode ser vista na Equação (3.2).

$$Z = \frac{V_{Real}}{V_{Ideal}} \tag{3.2}$$

Onde V_{Real} e V_{Ideal} representam, respectivamente, os volumes molares do gás real e ideal.

O fator de compressibilidade pode ser entendido como uma medida da natureza e intensidade das forças intermoleculares que atuam no fluido.

De acordo com Costa (2017) existem três possibilidades para o valor do fator de compressibilidade. São elas:

- Z = 1, essa condição ocorre em três casos: a) quando a pressão tende a zero e o volume molar a infinito de modo que as forças intermoleculares são desprezíveis. b) na temperatura de Boyle (temperatura de inversão do segundo coeficiente do virial) onde ocorre um balanceamento entre as forças atrativas e repulsivas em uma grande faixa de pressão. c) em altas pressões (inclinação positiva da curva Z versus P) onde ocorre um balanceamento das forças intermoleculares.
- $Z < 1$. As forças atrativas predominam sobre as forças repulsivas. Desse modo o volume molar sofre uma diminuição.

- $Z > 1$. As forças repulsivas predominam sobre as forças atrativas contribuindo para um aumento no volume molar.

Várias equações de estado têm sido propostas de modo a aprimorar a descrição do comportamento *PVT* de substâncias e misturas, entre elas pode-se citar as equações cúbicas, a equação do virial, as equações BWR (*Benedict-Webb-Rubin*) e suas modificações, entre outras.

3.1 Estado da arte das Equações Cúbicas

A equação de estado dos gases ideais possui uma faixa de aplicação muito restrita. A primeira equação de estado proposta para aprimorar a descrição do comportamento *PVT* de gases reais foi a equação de van der Waals (1890, apud Poling et al., 2000). Nessa equação, a pressão é expressa matematicamente através da soma das contribuições das forças atrativas e repulsivas.

$$P = P_R + P_A \tag{3.3}$$

Onde P_R representa a pressão devido às forças repulsivas e P_A a pressão devido às forças atrativas.

A pressão decorrente das forças repulsivas é dada pela Equação (3.4).

$$P_R = \frac{RT}{V - b} \tag{3.4}$$

Onde b é uma constante da equação de van der Waals determinada para cada fluido.

A pressão decorrente das forças atrativas é expressa através da Equação (3.5).

$$P_A = -\frac{a}{V^2} \tag{3.5}$$

Onde a é uma constante da equação de van der Waals determinada para cada fluido.

Combinando as Equações (3.3), (3.4) e (3.5), tem-se:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \tag{3.6}$$

Onde $a = \Omega_a R^2 T_c^2 / P_c$ e $b = \Omega_b R T_c / P_c$.

A maioria das equações cúbicas consiste em modificações do termo atrativo da equação de van der Waals.

Redlich e Kwong (1949) modificaram a equação de van der Waals com o objetivo de representar dados experimentais em temperaturas maiores que a temperatura crítica. Os

pesquisadores modificaram o termo atrativo da equação de van der Waals, a equação resultante pode ser vista na Equação (3.7).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c}{V(V+b)\sqrt{T}} \tag{3.7}$$

Onde $a_c = \Omega_a R^2 T_c^{2,5} / P_c$ e $b = \Omega_b R T_c / P_c$.

Wilson (1964) propôs uma modificação na equação de Redlich-Kwong, ilustrada pela Equação (3.8). O Termo $1/\sqrt{T}$ da equação de Redlich-Kwong foi substituído por um parâmetro α, que representa a correção do termo atrativo ao longo da curva de saturação. Este parâmetro foi correlacionado através do fator acêntrico de Pitzer e da temperatura reduzida.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha}{V(V+b)} \tag{3.8}$$

Onde $\alpha = T_r \left[1 + m \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \right]$, $m = 1,57 + 1,62\omega$, $a_c = \Omega_a R^2 T_c^2 / P_c$ e $b = \Omega_b R T_c / P_c$.

Soave (1972) propôs uma equação baseada na equação de Redlich-Kwong. A modificação é semelhante à proposta por Wilson. Trata-se de outra expressão para o parâmetro α. A forma da equação explicita na pressão é a mesma utilizada por Wilson, Equação (3.8). As expressões de Soave para os parâmetros α e *m* podem ser vistas nas Equações (3.9) e (3.10).

$$\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \tag{3.9}$$

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \tag{3.10}$$

Peng e Robinson (1976) propuseram uma nova equação de estado cujo objetivo era melhorar a representação da densidade de líquidos. A forma padrão da equação está representada pela Equação (3.11).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \tag{3.11}$$

Onde $\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{1/2}) \right]^2$, $a_c = \Omega_a R^2 T_c^2 / P_c$ e $b = \Omega_b R T_c / P_c$.

A metodologia utilizada pelos pesquisadores para correlacionar o parâmetro m é semelhante à utilizada por Soave (1972). A correlação para o parâmetro m pode ser vista na Equação (3.12).

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \tag{3.12}$$

Patel e Teja (1982) propuseram uma nova equação cúbica com um parâmetro extra, c. A forma padrão explicita na pressão pode ser vista na Equação (3.13).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha}{V^2 + (b+c)V - bc} \tag{3.13}$$

Diferentemente das equações anteriormente citadas, a equação de Patel-Teja não utiliza um valor fixo para o fator de compressibilidade crítico. Os autores correlacionaram o fator de compressibilidade crítico em função do fator acêntrico através da Equação (3.14).

$$\zeta_c = 0,329032 - 0,076799\omega + 0,0211947\omega^2 \tag{3.14}$$

O parâmetro c pode ser calculado a partir das seguintes equações.

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta_c \tag{3.15}$$

$$c = \frac{\Omega_c R T_c}{P_c} \tag{3.16}$$

Os parâmetros α, m e a_c são calculados de acordo com as equações (3.17), (3.18) e (3.19).

$$\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{1/2})\right]^2 \tag{3.17}$$

$$m = 0,452413 + 1,30982\omega - 0,295937\omega^2 \tag{3.18}$$

$$a_c = \Omega_a R^2 T_c^2 / P_c \tag{3.19}$$

Diversas outras equações cúbicas foram e tem sido propostas. Um dos motivos para a utilização de equações cúbicas reside na praticidade de sua utilização.

Vários estudos ilustrando aplicações e comparando equações cúbicas têm sido publicados, entre eles pode-se citar: Edmister et al. (1963) que utilizaram a equação de Redlich-Kwong para o cálculo de entalpias parciais de componentes gasosos em misturas; Abbott (1973) demonstrou em seu estudo algumas vantagens e desvantagens das equações cúbicas, além de fornecer algumas diretrizes para o desenvolvimento de novas equações cúbicas; Martin (1979) realizou um estudo tentando demonstrar qual a melhor equação cúbica; Vera et al. (1983) estudaram benefícios e limitações das equações cúbicas; Aires e Moura (1993) compararam o desempenho das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson no cálculo de pressões de vapor; Deiters e Reuck (1997) fornecem orientações para a publicação de equações de estado para fluidos puros; Moura (2000) estudou a determinação da pressão crítica e do fator acêntrico através da equação de Soave-Redlich-

Kwong; Nasrifar e Bolland (2005) estudaram a predição do ponto de orvalho do gás natural a partir de 15 equações de estado diferentes; Nasrifar e Bolland (2006) verificaram a predição de propriedades termodinâmicas de misturas de gás natural a partir de 10 equações de estado diferentes; mais recentemente Santos (2015) implementou e avaliou a equação de estado CPA (*Cubic Plus Association*), uma equação de estado que combina a equação de Soave-Redlich-Kwong com um termo de associação fundamentado na termodinâmica estatística.

3.2 Equações Cúbicas

Segundo Poling et al. (2000), o termo atrativo é generalizado através da Equação (3.20).

$$P_A = -\frac{a_c \alpha}{V^2 + \delta V + \varepsilon} \tag{3.20}$$

Onde δ e ε são constantes características de cada equação de estado.

Combinando as Equações (3.3), (3.4) e (3.20) chega-se a:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a_c \alpha}{V^2 + \delta V + \varepsilon} \tag{3.21}$$

A Equação (3.21) representa a equação cúbica generalizada explícita na pressão.

A Tabela 1 mostra as constantes características para as equações cúbicas que serão abordadas neste trabalho.

Tabela 1 - Constantes características das equações cúbicas generalizadas

Equação Cúbica	δ	ε
van der Waals (1890)	0	0
Redlich-Kwong (1949)	b	0
Wilson (1966)	b	0
Soave (1972)	b	0
Peng-Robinson (1976)	$2b$	$-b^2$
Patel-Teja (1982)	$b+c$	$-bc$

Fonte: COSTA (2017)

Segundo Costa (2017), a equação cúbica generalizada no fator de compressibilidade é expressa através da Equação (3.22).

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0 \tag{3.22}$$

Onde: $A_2 = \delta^* - B^*$, $A_1 = \varepsilon^* - \delta^* B^* - \delta^* + A^*$ e $A_0 = -\left(\varepsilon^* B^* + \varepsilon^* + A^* B^*\right)$, δ^*, ε^* e B^* representam as constantes δ, ε e b em sua forma adimensional.

A Equação (3.22) é a forma conveniente para a estimativa das propriedades volumétricas de substâncias puras gasosas ou de misturas gasosas, a partir do conhecimento das propriedades: temperatura e pressão.

3.3 Vantagens e desvantagens da utilização de equações cúbicas

As equações cúbicas, como qualquer modelo matemático, apresentam vantagens e desvantagens em sua aplicação. Na Tabela 2, podem ser observadas algumas dessas vantagens e desvantagens, de acordo com KONTOGEORGIS e FOLAS (2010).

Tabela 2 - Algumas vantagens e desvantagens da utilização de equações cúbicas

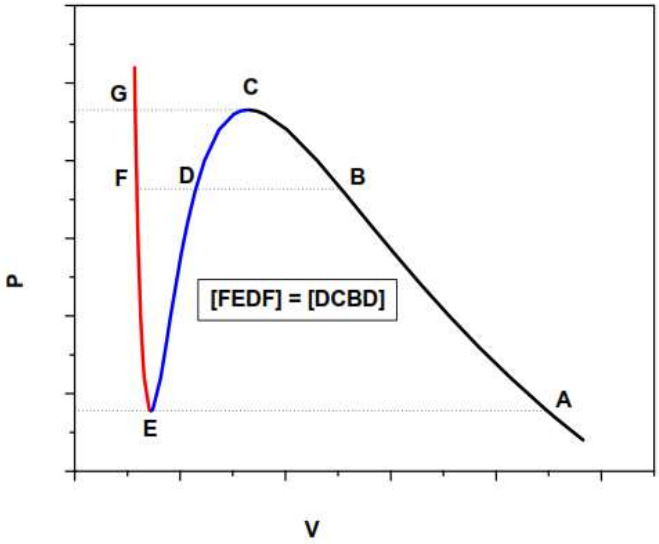
Vantagens	Desvantagens
– Equações simples – Possuem solução analítica – Podem ser utilizadas em amplas faixas de pressões e temperaturas – São capazes de descrever o comportamento das fases líquidas e vapor – Podem ser utilizadas no cálculo de ELV – Bons resultados no cálculo de ELV envolvendo hidrocarbonetos e compostos apolares – Grande quantidade de bancos de dados contento parâmetros de interação (k_{ij})	– Os volumes molares da fase líquida, em geral, não apresentam boa concordância com dados experimentais – Dificuldades na descrição de compostos polares – Dificuldades na descrição de compostos que apresentam associação química

Fonte: KONTOGEORGIS e FOLAS (2010)

3.4 Comportamento Volumétrico das Equações Cúbicas

De acordo com Costa (2017) o comportamento PVT de uma substância pura, fornecido através das equações cúbicas de estado para uma isoterma em uma temperatura inferior a temperatura crítica, é mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Comportamento volumétrico das equações cúbicas



Fonte: COSTA (2017)

Costa (2017) observa que:

1. Para pressões menores que a pressão do ponto A, P^A, as equações cúbicas fornecem uma raiz real e duas raízes complexas conjugadas. A raiz real é considerada o volume molar do vapor.
2. Para pressões no intervalo $\left[P^A = P^E, P^C = P^G\right]$, as equações cúbicas fornecem três raízes reais. Cujas características são:
   - Para pressão igual a $P^A = P^E$, duas raízes são iguais (volume molar do líquido) e uma raiz diferente (volume molar do vapor);
   - Para pressão igual a P^C ou P^G, duas raízes são iguais (volume molar do vapor) e uma raiz diferente (volume molar do líquido);
   - Para pressões no intervalo $[P^A = P^E, P^B)$, a fase vapor apresenta menor energia livre de Gibbs que a fase líquida, sendo a fase mais estável. Desse modo não ocorre coexistência das fases vapor e líquida. Os volumes molares do líquido neste intervalo são metaestáveis (líquido superaquecido);
   - Para pressões no intervalo $(P^B, P^C = P^G]$, a fase líquida apresenta menor energia livre de Gibbs que a fase vapor, sendo a fase mais estável. Não ocorre coexistência das fases vapor e líquida. Os volumes molares do vapor neste intervalo são metaestáveis (vapor subresfriado);

- As raízes intermediárias no intervalo de pressão $\left[P^E, P^C\right]$ não possuem significado físico.
- As raízes extremas no intervalo de pressão $\left[P^A = P^E, P^C = P^G\right]$ possuem significado físico.
- Para pressões inferiores à pressão de vapor $\left(P^B = P^D = P^F = P^{Sat}\right)$ no intervalo $[P^A, P^B)$, a raiz de maior valor representa o volume molar da fase vapor (fase estável) e a raiz de menor valor o volume molar do líquido (fase metaestável).
- Para pressão igual à pressão de vapor $\left(P^B = P^D = P^F = P^{Sat}\right)$ a raiz de maior valor representa o volume molar da fase vapor e a de menor valor o volume molar do líquido.
- Para pressões superiores à pressão de vapor $\left(P^B = P^D = P^F = P^{Sat}\right)$ no intervalo $[P^F, P^G)$, a raiz de maior valor representa o volume molar da fase vapor (fase metaestável) e a de menor valor o volume molar do líquido (fase estável).

3. Para pressões acima do ponto G até próximo à pressão crítica, as equações cúbicas fornecem uma raiz real e duas raízes complexas conjugadas. A raiz real representa o volume molar do líquido.

O estado de equilíbrio entre a fase vapor e a fase líquida ocorre quando as áreas $[FEDF]$ e $[DCBD]$ são iguais. Este critério é denominado de regra de áreas iguais de Maxwell. O desenvolvimento matemático da regra de iguais áreas de Maxwell será abordado posteriormente.

3.5 Princípio dos Estados Correspondentes

A teoria dos estados correspondentes de dois parâmetros, proposta por van der Waals em 1873, afirma que todos os gases quando comparados nas mesmas condições de temperatura e pressão reduzidas, possuem o mesmo fator de compressibilidade e se desviam do comportamento ideal da mesma forma. Desse modo o fator de compressibilidade é uma função da pressão e temperatura reduzidas, Costa (2017).

$$Z = f\left(P_r, T_r\right) \tag{3.23}$$

A Equação (3.23) é válida para fluidos que possuem o mesmo fator de compressibilidade crítico. A generalização da teoria dos estados correspondentes requer a introdução de parâmetros adicionais. Como exemplos de parâmetros que podem ser incluídos pode-se citar: o fator acêntrico e o momento de dipolo reduzido.

Pitzer (1955) introduziu o fator acêntrico ω que é definido em termos da pressão de vapor reduzida avaliada na temperatura reduzida de 0,7, conforme Equação (3.24).

$$\omega = -\log_{10}(P_r^{Sat})|_{Tr=0,7} - 1 \tag{3.24}$$

O fator acêntrico é um fator geométrico que fornece uma medida da esfericidade do campo de força intermolecular. Existem três possibilidades para os valores do fator acêntrico, são elas:

- $\omega = 0$. Nesse caso tem-se um fluido simples.
- $\omega > 0$. Nesse caso trata-se um fluido normal.
- $\omega < 0$. O fluido é dito quântico.

A partir da introdução do fator acêntrico surge o Princípio dos Estados Correspondentes de três parâmetros, que segundo Costa (2017) pode ser enunciado da seguinte forma: "Todos os fluidos que possuem o mesmo fator acêntrico, quando avaliados nas mesmas temperaturas e pressões reduzidas, possuem o mesmo fator de compressibilidade se afastando do comportamento ideal da mesma forma". Matematicamente:

$$Z = f\left(P_r, T_r, \omega\right) \tag{3.25}$$

Das equações abordadas neste trabalho, somente as equações de van der Waals e Redlich-Kwong seguem o princípio dos estados correspondentes de dois parâmetros. As demais equações seguem o princípio dos estados correspondentes de três parâmetros.

4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

A determinação das propriedades termodinâmicas de fluidos é essencial para a realização de projetos, avaliação e otimização de processos e plantas. Na ausência de dados experimentais acerca dessas propriedades, faz-se necessário estimá-las através de modelos matemáticos, isto é, equações de estado.

4.1 Funções de Estado

Segundo Smith et al. (2007), as funções de estado são propriedades cujos valores não dependem da história passada da substância, nem dos meios pelos quais ela atinge um dado estado.

As funções de estado possuem as seguintes propriedades matemáticas:

- Independem do caminho;
- Sua integração resulta em uma diferença finita;
- Possui diferencial exata;
- São homogêneas de grau 1.

4.1.1 Energia Interna

A energia interna de um sistema é a soma das energias relacionadas aos movimentos translacionais, rotacionais e vibracionais das moléculas que formam o sistema.

Fisicamente a energia interna representa a energia total de um sistema fechado. Pode-se defini-la matematicamente através da Equação (4.1).

$$dU = TdS - PdV \tag{4.1}$$

Vemos que a energia interna é uma $U = f(S,V)$. As variáveis S e V são ditas variáveis canônicas e representam a dependência natural da energia interna.

4.1.2 Entalpia

Fisicamente pode-se definir a entalpia como sendo a energia total disponível em um sistema aberto. A dependência natural da entalpia é: $H = f(S,P)$, matematicamente:

$$dH = TdS + VdP \tag{4.2}$$

4.1.3 Energia Livre de Gibbs

A energia Livre de Gibbs representa a energia livre, isto é, disponível em um sistema aberto, podendo ser representada matematicamente pela Equação (4.3).

$$dG = VdP - SdT \tag{4.3}$$

A dependência natural da energia livre de Gibbs é: $G = f(P,T)$.

4.1.4 Energia Livre de Helmholtz

A energia Livre de Helmholtz representa a energia livre, isto é, disponível em um sistema fechado, podendo ser representada matematicamente pela Equação (4.4).

$$dA = -SdT - PdV \tag{4.4}$$

A dependência natural da energia livre de Helmholtz é: $A = f(T,V)$.

4.2 Relações de Maxwell

As funções de estado são diferenciais exatas. Supondo uma função de estado $F = f(x, y)$ e tomando sua diferencial exata obtém-se:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy \tag{4.5}$$

Denotando: $M = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$ e $N = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$ chega-se à:

$$dF = Mdx + Ndy \tag{4.6}$$

Sendo F uma função de estado, o critério das diferenciais exatas se aplica de modo que:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \tag{4.7}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x\right]_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \tag{4.8}$$

Por inspeção das Equações (4.7) e (4.8) observa-se que:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \tag{4.9}$$

O desenvolvimento ilustrado pelas Equações (4.5), (4.7), (4.8) e (4.9) pode ser aplicado às funções de estado U, H, G, A de modo a obter as Relações de Maxwell ilustradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Relações de Maxwell

Propriedade Termodinâmica	**Relação de Maxwell**
Energia Interna	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
Entalpia	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
Energia Livre de Gibbs	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
Energia Livre de Helmholtz	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Fonte: SMITH et. al. (2007)

4.3 Propriedades Residuais

De acordo com Costa (2015), as propriedades termodinâmicas, tanto para substâncias puras como para misturas, são determinadas através da soma de duas contribuições: a) variação da propriedade obtida por meio dos modelos de gás ideal e b) correção da propriedade devido ao afastamento em relação ao comportamento ideal; Tais correções são denominadas propriedades residuais.

As propriedades residuais podem ser obtidas através de experimentos, ou estimadas a partir de equações de estado.

Uma propriedade residual M^R é uma medida do afastamento de uma propriedade termodinâmica M em relação ao comportamento ideal M^o; ambas avaliadas na mesma temperatura e pressão.

$$M^R|_{T,P} = M|_{T,P} - M^o|_{T,P} \tag{4.10}$$

Onde M representa qualquer propriedade termodinâmica U, H, S, A e G.

A partir dessa definição podem-se obter diretamente as expressões para o volume molar residual e para fator de compressibilidade residual.

– Volume molar residual

$$V^R = V - V^o = \frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P} = \frac{RT}{P}(Z-1) \tag{4.11}$$

– Fator de compressibilidade residual

$$Z^R = Z - Z^o = Z - 1 \tag{4.12}$$

A seguir serão apresentadas as equações para a estimativa de propriedades residuais através da pressão e temperatura como variáveis independentes.

4.3.1 Expressões para estimativa de Propriedades Residuais

A obtenção de expressões para a estimativa de propriedades residuais para equações explícitas na pressão baseia-se na definição da energia livre de Helmholtz, Equação (4.4).

Escrevendo a Equação (4.4) considerando a temperatura constante obtém-se:

$$dA = -PdV \tag{4.13}$$

A Equação (4.13) deve ser integrada de um volume molar V^o (estado ideal) até um volume molar V (estado real), nas mesmas T e P. Desse modo:

$$A|_{T,P} - A^o|_{T,P} = -\int_{V^o}^{V} PdV \tag{4.14}$$

A integral da Equação (4.14) não pode ser avaliada diretamente, pois o limite superior se refere a um estado real enquanto o limite inferior se refere a um estado ideal. Para efetuar a integração recorre-se a seguinte propriedade

$$\int_a^c f(x)dx = \int_a^b f(x)dx + \int_b^c f(x)dx \tag{4.15}$$

Desse modo:

$$A|_{T,P} - A^o|_{T,P} = -\int_{V^0}^{c} PdV - \int_c^V PdV \tag{4.16}$$

Onde $c = \infty$.

A primeira integral pode ser escrita para um gás ideal. A segunda, por sua vez, refere-se a um estado real. Assim:

$$A|_{T,P} - A^o|_{T,P} = -\int_{V^o}^{c} \left(\frac{RT}{V}\right) dV - \int_c^V PdV \tag{4.17}$$

Para evitar as dificuldades decorrentes da avaliação do limite 'infinito', adiciona-se e subtrai-se a integral $\int_c^V \frac{RT}{V} dV$ ao lado direito da Equação (4.17).

$$A|_{T,P} - A^o|_{T,P} = -\int_{V^o}^{c} \left(\frac{RT}{V}\right) dV - \int_c^V \frac{RT}{V} dV - \int_c^V PdV + \int_c^V \frac{RT}{V} dV \tag{4.18}$$

Após algumas manipulações chega-se a:

$$A|_{T,P} - A^o|_{T,P} = -\int_{V^o}^{V} \left(\frac{RT}{V}\right) dV - \int_c^V \left(P - \frac{RT}{V}\right) dV \tag{4.19}$$

Resolvendo a primeira integral

$$A|_{T,P} - A^o|_{T,P} = -RT \ln\left(\frac{V}{V^o}\right) - \int_c^V \left(P - \frac{RT}{V}\right) dV \tag{4.20}$$

A integral $-\int_c^V \left(P - \frac{RT}{V}\right) dV$ é uma integral imprópria, por isso deve ser escrita como:

$$A|_{T,P} - A^o|_{T,P} = -RT \ln\left(\frac{V}{V^o}\right) - \lim_{x \to \infty} \int_x^V \left(P - \frac{RT}{V}\right) dV \tag{4.21}$$

O equacionamento para a entropia residual é obtido a partir da derivação da equação da Equação (4.4) com relação à temperatura, mantendo o volume molar constante. Desse modo obtêm-se as seguintes relações:

- Para o estado real em T e P: $S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \Big|_{P,T}$;
- Para o estado ideal avaliado em T e P: $S^o = -\left(\frac{\partial A^o}{\partial T}\right)_V \Big|_{P,T}$

Combinando as equações acima

$$S|_{P,T} - S^o|_{P,T} = -\left[\frac{\partial (A - A^o)}{\partial T}\right]_V \Bigg|_{P,T} \tag{4.22}$$

Derivando-se a Equação (4.21) com relação à temperatura e mantendo o volume molar constante obtém-se:

$$\left[\frac{\partial(A-A^o)}{\partial T}\right]_V\Bigg|_{P,T} = -R\ln\left(\frac{V}{V^o}\right) - \lim_{x\to\infty}\int_x^V\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V}\right]dV \tag{4.23}$$

Combinando as Equações (4.22) e (4.23) encontra-se:

$$S\,|_{P,T} - S^o\,|_{P^0,T} = \lim_{x\to\infty}\int_x^V\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V}\right]dV + R\ln\left(\frac{V}{V^o}\right) \tag{4.24}$$

Reconhecendo que $(V/V^o) = Z$ pode-se escrever a Equações (4.21) e (4.24) como:

$$A\,|_{T,P} - A^o\,|_{T,P} = RT\left[-\lim_{x\to\infty}\int_x^V\left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{V}\right)dV - \ln(Z)\right] \tag{4.25}$$

$$S\,|_{P,T} - S^o\,|_{P^o,T} = \lim_{x\to\infty}\int_x^V\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V}\right]dV + R\ln(Z) \tag{4.26}$$

A partir das equações para a energia livre de Helmholtz residual e para a entropia residual podem-se obter as relações para as demais propriedades termodinâmicas residuais. O resumo das equações para a estimativa das propriedades termodinâmicas residuais é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Equações para estimativa de propriedades residuais

Energia Interna Residual	$U^R = A^R + TS^R$
Entalpia Residual	$H^R = A^R + TS^R + RTZ^R$
Energia Livre de Gibbs Residual	$G^R = A^R + RTZ^R$
Energia Livre de Helmholtz Residual	$A^R = RT\left[-\lim_{x\to\infty}\int_x^V\left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{V}\right)dV - \ln Z\right]$
Entropia Residual	$S^R = \lim_{x\to\infty}\int_x^V\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V}\right]dV + R\ln Z$

Fonte: COSTA (2015)

5 DESENVOLVIMENTO EM MICROSOFT EXCEL/VBA

O Microsoft Excel é um programa de planilhas de cálculo pertencente à suíte Microsoft Office. Por ser um aplicativo voltado a cálculos, o mesmo já traz em sua biblioteca muitas funções pré-definidas. Há ainda a possibilidade de estender as funcionalidades do Excel através da criação de rotinas de cálculos próprias. Para isso pode-se utilizar o VBA (*Visual Basic for Applications*).

O VBA é uma linguagem de programação de alto nível desenvolvida pela Microsoft. Entre as suas vantagens pode-se citar:

- A facilidade de desenvolvimento;
- Perfeita integração com o Microsoft Excel;
- Excelente desempenho computacional.
- É um software de fácil acesso, isto é, pode ser encontrado facilmente em laboratórios de informática de universidades, computadores de empresas, computadores pessoais, etc. Isso permite que o aplicativo desenvolvido seja executado facilmente.

O desenvolvimento utilizando o Microsoft Excel permite amplo alcance do aplicativo, porém traz uma desvantagem. Plataformas sem suporte ao Excel, como o sistema operacional Linux, não podem executar o código de forma tão simples. Isso não chega a ser um problema, pois as plataformas mais comuns possuem suporte ao Microsoft Excel.

5.1 Utilização do Microsoft Excel/VBA

O Microsoft Excel/VBA tem sido amplamente utilizado na confecção de aplicativos nas mais diversas áreas do conhecimento. Vários estudos ilustrando aplicações do Microsoft Excel/VBA vêm sendo publicados, a seguir serão destacados alguns desses estudos.

ROSEN e PARTIN (2000) realizaram um estudo onde avaliam as perspectivas de utilização de planilhas de cálculo (mais especificamente do Microsoft Excel 5.0 ou superior) para cálculos de engenharia química; BRANDELIK e MASSONE (2004) desenvolveram um aplicativo capaz de calcular propriedades termodinâmicas para minerais formadores de rochas; CARETTO et al. (2005) desenvolveram um programa Excel/VBA para estimativa da propriedade termodinâmicas de fluidos; ALIANE (2010) publicou um estudo no qual ilustra as possibilidade da utilização do Excel/VBA para captura de dados e controle em tempo real; OKO e DIEMUODEKE (2013) desenvolveram um programa para cálculo de propriedades

termodinâmicas e simulações de processos utilizando o fluido R152a utilizando o Microsoft Excel/VBA; SOKOLOVA et al. (2016) criaram um software para o cálculo de relações *PVT* e propriedades termodinâmicas para diamantes de MgO e metais (Al, Cu, Ag, Au, Pt, Nb, Ta, Mo e W); NOUAR et al. (2016) utilizaram o Microsoft Excel/VBA no desenvolvimento de um aplicativo capaz de realizar a estimativa da solubilidade de compostos farmacêuticos utilizando o modelo UNIFAC.

6 METODOLOGIA

Nesse capítulo serão abordadas as metodologias, roteiros de cálculo e fluxogramas utilizados no desenvolvimento do aplicativo.

6.1 Ambiente de desenvolvimento

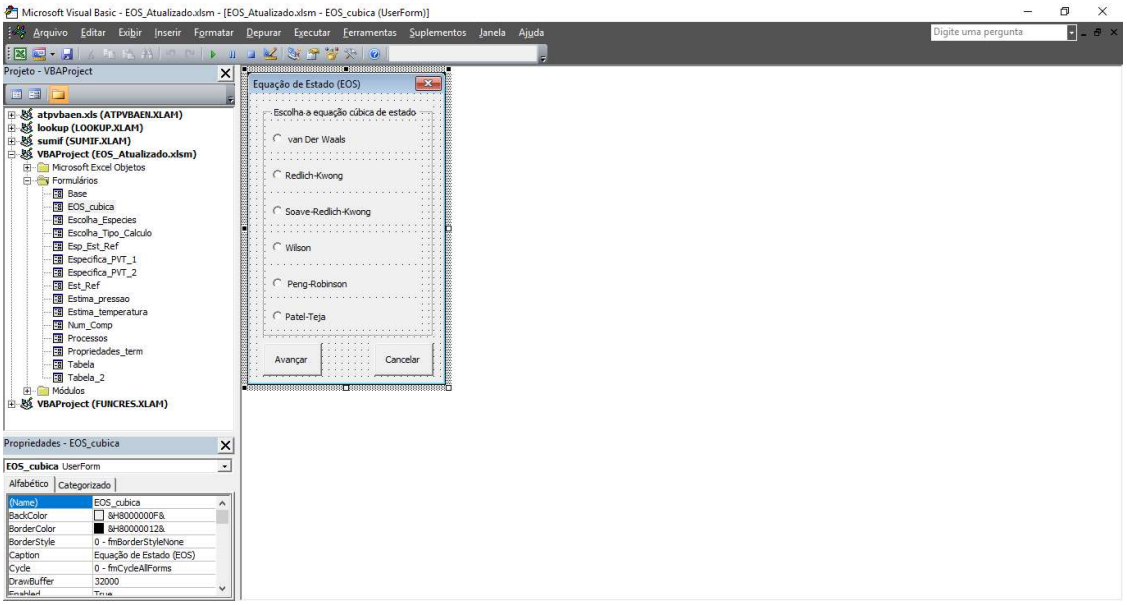
O ambiente de desenvolvimento em VBA pode ser acessado da própria janela do Microsoft Excel. Para isso bastar habilitar a guia “Desenvolvedor”. Nessa guia há um botão “Visual Basic” a partir do qual o usuário tem acesso a IDE (*Integrated Development Environment*). A Figura 2 ilustra a forma de acesso a IDE.

Figura 2 - Ilustração da guia "Desenvolvedor"

Fonte: o AUTOR

O ambiente de desenvolvimento do Microsoft Excel/VBA pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 - Ambiente de desenvolvimento do Microsoft Excel/VBA



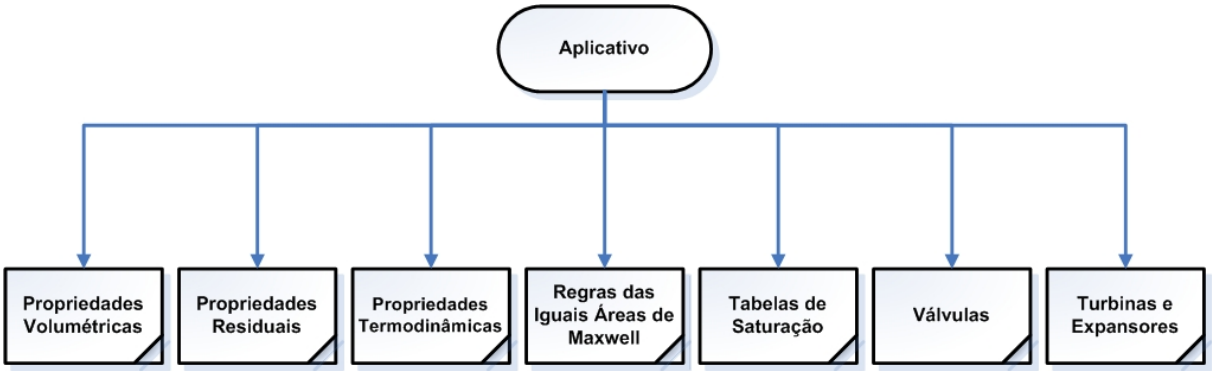
Fonte: o AUTOR

O ambiente de desenvolvimento possui diversas funcionalidades que facilitam a criação de aplicativos, tais como: depuradores de código, ferramentas para a confecção da caixa de diálogos, *syntax highlighting* (realce de sintaxe), ferramentas para importação e exportação de módulos e caixas de diálogo, etc, sendo possível realizar toda criação do aplicativo nesse ambiente.

6.2 Desenvolvimento do aplicativo

O aplicativo desenvolvido recebeu o nome de EPVT (Estimativa de Propriedades Volumétricas e Termodinâmicas). Foi desenvolvido de forma modular, havendo sete módulos disponíveis, os quais podem ser vistos na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura do aplicativo desenvolvido



Fonte: o AUTOR

As estimativas realizadas por cada módulo serão descritas a seguir.

- Propriedades volumétricas: permite a realização do cálculo do fator de compressibilidade, volume molar e volume específico de substâncias puras e misturas;
- Propriedades residuais: permite a estimativa das seguintes propriedades residuais: fator de compressibilidade, entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, energia livre de Helmholtz e energia interna. Além das propriedades residuais são fornecidas também as propriedades volumétricas. É possível trabalhar com substâncias puras e misturas;
- Propriedades termodinâmicas: realiza a estimativa da entalpia e da entropia. É possível escolher entre dois estados de referência para efetuar os cálculos: o de líquido saturado e o de gás ideal. Além das propriedades termodinâmicas são fornecidas também as propriedades volumétricas. Pode-se trabalhar com substâncias puras e misturas;

- Regra de iguais áreas de Maxwell: estima a pressão de saturação para uma substância pura. Os dados fornecidos pelo módulo são: pressão de saturação, propriedades volumétricas e propriedades residuais nas condições de temperatura e pressão especificadas;
- Tabelas de saturação: permite confeccionar tabelas de saturação (para substâncias puras). As tabelas geradas pelo módulo fornecem os seguintes dados: temperatura, pressão de saturação,propriedades volumétricas e propriedades termodinâmicas. As propriedades podem ser expressas na forma de propriedades molares ou específicas. As propriedades termodinâmicas podem ser calculadas nos estados de referências anteriormente citados;
- Válvulas: realiza a estimativa das propriedades do fluido na saída da válvula, bem como da variação de entropia no processo;
- Turbinas e expansores: efetua a estimativa das propriedades do fluido na saída da turbina/expansor, bem como o trabalho ideal. Se forem disponíveis os seguintes dados: a) eficiência e potência pode-se calcular o trabalho real e a vazão de fluido; b) eficiência e vazão é possível calcular a potência e o trabalho real; c) vazão e trabalho real calcula-se a eficiência e potência.

O programa permite que o usuário escolha uma dentre as seis equações cúbicas disponíveis, ilustradas na Tabela 1, de modo que todos os cálculos podem ser efetuados através de qualquer uma das seis equações.

O aplicativo conta com banco de dados interno contendo propriedades termofísicas de 132 substâncias comumente utilizadas na indústria química e petroquímica, entre as quais é possível encontrar hidrocarbonetos, aldeídos, ésteres, compostos inorgânicos, etc. Os nomes das substâncias presentes no banco de dados são acompanhados de um código (PF1, PF2 ou PF3) que indica a fonte da qual os dados foram extraídos. As fontes utilizadas foram:

- PF1 – dados reportados por Reid et al. (1987);
- PF2 – dados reportados por Poling et al. (2001);
- PF3 – dados reportados por Smith et al. (2007).

Para exemplificar, caso o usuário encontre a seguinte entrada no banco de dados: *Água (PF1)*, isso indica que a substâncias é a água e as propriedades termofísicas utilizadas foram extraídas de Reid et al. (1987).

Nos cálculos envolvendo misturas pode-se especificar até 12 compostos diferentes.

Todos os cálculos realizados pelo programa solicitam a especificação de temperatura e/ou pressão. Para tornar a especificação dessas propriedades mais cômoda o aplicativo permite a especificação da temperatura em quatro escalas: Kelvin, Celsius, Fahrenheit e Rankine. Analogamente, é possível especificar a pressão em cinco unidades diferentes: bar, kPa, Psi, atm ou mmHg.

A seguir serão apresentados os roteiros de cálculo utilizados no desenvolvimento do aplicativo.

6.3 Roteiros de cálculo

Os roteiros de cálculo utilizados nas estimativas das propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas serão apresentados a seguir. Os roteiros aqui apresentados foram retirados de Costa (2017) e Costa (2015).

6.3.1 Roteiro de cálculo para solução analítica de equações cúbicas

O roteiro de cálculo para a solução analítica de equações cúbicas na forma $X^3 + A_2X^2 + A_1X + A_0 = 0$ pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5 - Roteiro de cálculo para solução analítica de equações cúbicas

1. Entrada de dados: A_2, A_1 e A_0
2. Cálculo do parâmetro $Q/2$: $\dfrac{Q}{2} = \dfrac{A_0 + 2A_2^3/27 - A_2A_1/3}{2}$
3. Cálculo do parâmetro $P/3$: $\dfrac{P}{3} = \dfrac{3A_1 - A_2^2}{9}$
4. Cálculo do discriminante: $\Delta = \left(\dfrac{P}{3}\right)^3 + \left(\dfrac{Q}{2}\right)^2$
5. Cálculo das raízes:
   - Se $\Delta \geq 0$ Então

$$u = \sqrt[3]{-\frac{Q}{2} + \sqrt{\Delta}},\ v = \sqrt[3]{-\frac{Q}{2} - \sqrt{\Delta}},\ x_1 = -\frac{A_2}{3} + u + v$$

$$x_2 = -\frac{A_2}{3} - \frac{u+v}{2} + \sqrt{3}\frac{u-v}{2}i \text{ e } x_3 = -\frac{A_2}{3} - \frac{u+v}{2} - \sqrt{3}\frac{u-v}{2}i$$

   - Senão

$$\phi = \operatorname{acos}\left[-\frac{Q/2}{\sqrt{(-P/3)^3}}\right],\ x_1 = -\frac{A_2}{3} + 2\sqrt{(-P/3)}\cos(\phi/3)$$

$$x_2 = -\frac{A_2}{3} - 2\sqrt{(-P/3)}\cos\left(\frac{\phi-\pi}{3}\right) \text{ e } x_3 = -\frac{A_2}{3} - 2\sqrt{(-P/3)}\cos\left(\frac{\phi+\pi}{3}\right)$$

   - Fim Se

Fonte: COSTA (2017)

6.3.2 Roteiro de cálculo para estimativa de propriedades volumétricas

O roteiro de cálculo para substâncias puras e misturas é semelhante, a única diferença é o número de compostos, N. Para efetuar as estimativas deve-se especificar a temperatura, T, e a pressão, P. No caso de misturas é necessário especificar também a composição, y.

Os nomes das equações cúbicas foram codificados da seguinte forma:

- vdW – van der Waals;
- RK – Redlich-Kwong;
- Wil – Wilson;
- SRK – Soave-Redlich-Kwong;
- PR – Peng-Robinson
- PT – Patel-Teja

Tabela 6 - Roteiro de cálculo P, T e y

1. Especificações: N, T (K), P (bar) e y_i para $i = 1, 2, ..., N-1$
2. Parâmetros binários: k_{ij} para $i = 1, 2, ..., N$ e $j = 1, 2, ..., N$
3. Propriedades dos componentes: T_{c_i} (K) e P_{c_i} (bar) e ω_i para $i = 1, 2, ..., N$
4. Constantes características
   - vdW: $\Omega_a = 27/64$ e $\Omega_b = 1/8$
   - RK, Wil, SRK: $\Omega_a = 0,42748023$ e $\Omega_b = 0,08664035$
   - PR: $\Omega_a = 0,457235529$ e $\Omega_b = 0,077796074$
   - PT: $\zeta_{ci} = 0,329032 - 0,076799\omega_i + 0,0211947\omega_i^2$;
     Deve-se resolver a equação: $\Omega_{bi}^3 + A_2\Omega_{bi}^2 + A_1\Omega_{bi} + A_0 = 0$; onde:
     $A_2 = 2 - 3\zeta_{ci}$, $A_1 = 3\zeta_{ci}^2$ e $A_0 = -\zeta_{ci}^3$;
     - Se $\Delta \geq 0$: $\Omega_{bi} = x_1$;
     - Senão: $\Omega_{bi} = \min(x_1, x_2, x_3)$

     $\Omega_{ai} = 3\zeta_{ci}^2 + 3(1 - 2\zeta_{ci})\Omega_{bi} + 1 - 3\zeta_{ci} + \Omega_{bi}^2$ e $\Omega_{ci} = 1 - 3\zeta_{bi}$ para $i = 1, 2, ..., N$
5. Cálculo do parâmetro α
   - vdW: $\alpha_i = \alpha_{ri}$ para $i = 1, 2, ..., N$ e $\alpha_{ci} = 1$
   - RK: $\alpha_i = \alpha = \dfrac{1}{\sqrt{T}}$ (K$^{-0,5}$), $\alpha_{ri} = \dfrac{1}{\sqrt{T_{ri}}}$ e $\alpha_{ci} = \dfrac{1}{\sqrt{T_{ci}}}$ (K$^{-0,5}$)
   - Wil: $m_i = 1,57 + 1,62\omega_i$, $\alpha_i = T_{ri}\left[1 + m_i\left(\dfrac{1}{T_{ri}} - 1\right)\right]$, $\alpha_i = \alpha_{ri}$ e $\alpha_{ci} = 1$
   - SRK: $m_i = 0,480 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2$, $\alpha_i = \left[1 + m_i(1 - T_{ri}^{1/2})\right]^2$, $\alpha_i = \alpha_{ri}$ e $\alpha_{ci} = 1$

- PR:
  $m_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2$, $\alpha_i = \left[1 + m_i(1 - T_{ri}^{1/2})\right]^2$, $\alpha_i = \alpha_{ri}$ e $\alpha_{ci} = 1$

- PT:
  $m_i = 0,452413 + 1,30982\omega_i - 0,295937\omega_i^2$, $\alpha_i = \left[1 + m_i(1 - T_{ri}^{1/2})\right]^2$, $\alpha_i = \alpha_{ri}$ e $\alpha_{ci} = 1$

6. Constante universal dos gases: $R = 83,144$ bar.cm³/mol.K
7. Cálculo das propriedades reduzidas: $T_{r_i} = T / T_{c_i}$ e $P_{r_i} = P / P_{c_i}$ para $i = 1, 2, ..., N$
8. Cálculo dos parâmetros reduzidos
   - $A_{ij}^* = \dfrac{P_r \Omega_a}{T_r^2}$ para $i = 1, 2, ..., N$ e $j = 1, 2, ..., N$
   - $B_i^* = \dfrac{P_r \Omega_b}{T_r}$ para $i = 1, 2, ..., N$

   No caso da equação de PT calcula-se também o termo C_i*: $C_i^* = \dfrac{P_r \Omega_c}{T_r}$
9. Cálculo dos parâmetros reduzidos da mistura: $A^* = \sum_i \sum_j y_i y_j A_{ij}$ e $B^* = \sum_i y_i B_i$ *

   No caso da equação de PT calcula-se também o termo $C^* =$: $C^* = \sum_i y_i C^*$
10. Coeficientes da equação cúbica:
    - vdW: $A_2 = -(B^* + 1)$, $A_1 = A^*$ e $A_0 = -A^* B^*$
    - RK, Wil, SRK: $A_2 = -1$, $A_1 = A^* - B^{*2} - B^*$ e $A_0 = -A^* B^*$
    - PR: $A_2 = B^* - 1$, $A_1 = A^* - 3B^{*2} - 2B^*$ e $A_0 = -(A^* B^* - B^{*3} - B^{*2})$
    - PT: $A_2 = C^* - 1$, $A_1 = A^* - B^* - C^* - 2B^* C^* - B^{*2}$ e $A_0 = -(A^* B^* - B^{*2} C^* - B^* C^*)$
11. Resolve-se a equação cúbica: $X^3 + A_2 X^2 + A_1 X + A_0 = 0$
    - Se $\Delta \geq 0$: $Z = x_1$ e $V = ZRT / P$
    - Senão: $Z^V = \max(x_1, x_2, x_3)$ e $Z^L = \min(x_1, x_2, x_3)$;
      $V^V = Z^V RT / P$ e $V^L = Z^L RT / P$

Fonte: COSTA (2017)

6.3.3 Roteiro para estimativa da pressão de saturação através da regra das iguais áreas de Maxwell

O roteiro de cálculo para estimativa da pressão de vapor através da regra das iguais áreas de Maxwell pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7 - Roteiro de cálculo para estimativa da pressão de saturação

1. Especificação: T (K)
2. Especificações do processo iterativo: Tol (Tolerância) e Itemax (número máximo de iterações)
3. Estimativa da pressão: P (bar). A pressão deve ser estimada de forma que a equação cúbica forneça três raízes reais. Há várias alternativas para fazer essa estimativa, entre elas a equação de Antoine ou a correlação de Lee-Kesler para estimativa da pressão de saturação.

4. Propriedades da substância: T_c (K), P_c (bar) e ω
5. Constante universal dos gases: $R = 83{,}144$ (bar.cm³/mol.K)
6. Constantes características:
   - vdW: $\Omega_a = 27/64$ e $\Omega_b = 1/8$
   - RK, Wil, SRK: $\Omega_a = 0{,}42748023$ e $\Omega_b = 0{,}08664035$
   - PR: $\Omega_a = 0{,}457235529$ e $\Omega_b = 0{,}077796074$
   - PT: $\zeta_c = 0{,}329032 - 0{,}076799\omega + 0{,}0211947\omega^2$;
     Deve-se resolver a equação: $\Omega_b{}^3 + A_2\Omega_b{}^2 + A_1\Omega_b + A_0 = 0$; onde:
     $A_2 = 2 - 3\zeta_c$, $A_1 = 3\zeta_c{}^2$ e $A_0 = -\zeta_c{}^3$;
     - Se $\Delta \geq 0$: $\Omega_b = x_1$;
     - Senão: $\Omega_b = \min(x_1, x_2, x_3)$

     $\Omega_a = 3\zeta_c{}^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + 1 - 3\zeta_c + \Omega_b{}^2$ e $\Omega_c = 1 - 3\zeta_b$
7. Cálculo da temperatura reduzida: $T_r = T / T_c$
8. Cálculo do parâmetro α
   - vdW: $\alpha = \alpha_r = \alpha_c = 1$
   - RK: $\alpha = \dfrac{1}{\sqrt{T}}$ $(\mathrm{K}^{-0,5})$, $\alpha_r = \dfrac{1}{\sqrt{T_r}}$ e $\alpha_c = \dfrac{1}{\sqrt{T_c}}$ $(\mathrm{K}^{-0,5})$
   - Wil: $m = 1{,}57 + 1{,}62\omega$, $\alpha = T_r\left[1 + m\left(\dfrac{1}{T_r} - 1\right)\right]$, $\alpha = \alpha_r$ e $\alpha_c = 1$
   - SRK: $m = 0{,}480 + 1{,}574\omega\text{-}0{,}176\omega^2$, $\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{1/2})\right]^2$, $\alpha = \alpha_r$ e $\alpha_c = 1$
   - PR: $m = 0{,}37464 + 1{,}54226\omega\text{-}0{,}26992\omega^2$, $\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{1/2})\right]^2$, $\alpha = \alpha_r$ e $\alpha_c = 1$
   - PT: $m = 0{,}452413 + 1{,}30982\omega\text{-}0{,}295937\omega^2$, $\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{1/2})\right]^2$, $\alpha = \alpha_r$ e $\alpha_c = 1$
9. Cálculo das constantes características

$$a_{ci} = \frac{\Omega_a R^2 T_{c_i}^2}{\alpha_{ci} P_{c_i}^2},\ a_i = a_{ci}\alpha_i \text{ e } b_i = \frac{\Omega_b R T_{c_i}}{P_{c_i}} \text{ para } i = 1, 2, ..., N$$

No caso da equação de PT calcula-se também o termo c_i e a variável auxiliar Λ:

$$c_i = \frac{\Omega_{ci} R T_{c_i}}{P_{c_i}}\ ;\ \Lambda = \sqrt{(b + c)^2 + 4cb}$$

10. Inicialização do contador de iterações: $k = 1$
11. Método de Newton-Raphson
    - Faça
      - Cálculo da pressão reduzida: $P_r = P_k / P_c$
      - Cálculo dos parâmetros reduzidos A^* e B^*: $A^* = \dfrac{\Omega_a \alpha_r P_r}{T_r^2}$ e $B^* = \dfrac{\Omega_b P_r}{T_r}$
      - Coeficientes da equação cúbica:
        - vdW: $A_2 = -(B^* + 1)$, $A_1 = A^*$ e $A_0 = -A^* B^*$
        - RK, Wil, SRK: $A_2 = -1$, $A_1 = A^* - B^{*2} - B^*$ e $A_0 = -A^* B^*$

- PR: $A_2 = B^* - 1$, $A_1 = A^* - 3B^{*2} - 2B^*$ e $A_0 = -(A^* B^* - B^{*3} - B^{*2})$
- PT: $A_2 = C^* - 1$, $A_1 = A^* - B^* - C^* - 2B^* C^* - B^{*2}$ e $A_0 = -(A^* B^* - B^{*2} C^* - B^* C^*)$

- Solução da equação cúbica
  - Se $\Delta < 0$

$$Z^V = \max(x_1, x_2, x_3) \text{ e } Z^L = \min(x_1, x_2, x_3)$$

$$V^V = Z^V RT / P \text{ e } V^L = Z^L RT / P$$

  - Senão: Erro! Parar o processo iterativo
- Cálculo das funções λ_1 e λ_2

$$\lambda_1 = \ln\left(\frac{V_G - b}{V_L - b}\right)$$

  - vdW: $\lambda_2 = \left(\frac{a}{RT}\right)\left(\frac{1}{V_G} - \frac{1}{V_L}\right)$
  - RK, Wil, SRK: $\lambda_2 = -\left(\frac{a}{RTb}\right)\ln\left[\left(\frac{V_G}{V_L}\right)\left(\frac{V_L + b}{V_G + b}\right)\right]$
  - PR: $\lambda_2 = -\left(\frac{a}{RTb\sqrt{8}}\right)\ln\left[\left(\frac{2V_G + b(2-\sqrt{8})}{2V_L + b(2-\sqrt{8})}\right)\left(\frac{2V_L + b(2+\sqrt{8})}{2V_G + b(2+\sqrt{8})}\right)\right]$
  - PT: $\lambda_2 = -\left(\frac{a}{RT\Lambda}\right)\ln\left[\left(\frac{2V_G + c + b - \Lambda}{2V_L + c + b - \Lambda}\right)\left(\frac{2V_L + c + b + \Lambda}{2V_G + c + b + \Lambda}\right)\right]$
- Cálculo da função objetivo: $F = \lambda_1 + \lambda_2 - P_K\left(\frac{V_G - V_L}{RT}\right)$
- Verificação da convergência

$$L(1) = k > \text{Itemax}$$

$$L(2) = |F| < Tol$$

  - Se $L(1)$ ou $L(2)$: Pare o processo iterativo
- Cálculo da derivada da função objetivo: $\frac{dF}{dP} = -\left(\frac{V_G - V_L}{RT}\right)$
- Atualização dos valores
  - Pressão: $P_{k+1} = P_k - \frac{F(P_k)}{F'(P_k)}$
  - Contador de iteração: $k = k + 1$

- Fim Faça
- Se $L(2)$ ou $L(3)$: "A pressão de vapor é igual à P_k"
- Senão: "Problema de convergência"

Fonte: COSTA (2017)

6.3.4 Roteiro para o cálculo de propriedades residuais

As equações para estimativa de propriedades residuais a partir da equação cúbica generalizada podem ser vistas na Tabela 8.

Tabela 8 - Equações para estimativa de propriedades residuais a partir de equações cúbicas

- Cálculo dos parâmetros ξ^* e η:
  - vdW: $\xi^* = -\dfrac{A^*}{Z}$ e $\eta = 0$
  - RK: $\xi^* = \dfrac{A^*}{B^*}\ln\left(\dfrac{Z}{Z+B^*}\right)$ e $\eta = -\left(\dfrac{A^*}{2B^*}\right)\mathrm{n}\left(\dfrac{Z}{Z+B^*}\right)$
  - Wil: $\xi^* = \dfrac{A^*}{B^*}\ln\left(\dfrac{Z}{Z+B^*}\right)$ e $\eta = \left(1-\dfrac{m}{\alpha_r}\right)\left(\dfrac{A^*}{B^*}\right)\left(\dfrac{Z}{Z+B^*}\right)$
  - SRK: $\xi^* = \dfrac{A^*}{B^*}\ln\left(\dfrac{Z}{Z+B^*}\right)$ e $\eta = -m\left(\sqrt{\dfrac{T_r}{\alpha}}\right)\left(\dfrac{A^*}{B^*}\right)\ln\left(\dfrac{Z}{Z+B^*}\right)$
  - PR: $\xi^* = \dfrac{A^*}{B^*\sqrt{8}}\ln\left(\dfrac{Z+B^*(1-\sqrt{2})}{Z+B^*(1+\sqrt{2})}\right)$ e $\eta = -m\left(\sqrt{\dfrac{T_r}{\alpha}}\right)\left(\dfrac{A^*}{B^*\sqrt{8}}\right)\ln\left(\dfrac{Z+B^*(1-\sqrt{2})}{Z+B^*(1+\sqrt{2})}\right)$
  - PT: $\Lambda = \sqrt{(B^*+C^*)^2+4B^*C^*}$; $\xi^* = \dfrac{A^*}{\Lambda}\ln\left(\dfrac{2Z+(B^*+C^*)-\Lambda}{2Z+(B^*+C^*)+\Lambda}\right)$ e $\eta = -m\left(\sqrt{\dfrac{T_r}{\alpha}}\right)\xi^*$
- Fator de compressibilidade residual: $Z^R = Z-1$
- Entropia residual adimensional: $\dfrac{S^R}{RT} = \ln(Z-B^*)-\eta$
- Entalpia residual adimensional: $\dfrac{H^R}{RT} = \xi^*-\eta+Z^R$
- Energia interna residual adimensional: $\dfrac{U^R}{RT} = \xi^*-\eta$
- Energia livre de Gibbs residual adimensional: $\dfrac{G^R}{RT} = -\ln(Z-B^*)+\xi^*+Z^R$
- Logaritmo do coeficiente de fugacidade: $\ln\left(\dfrac{f}{P}\right) = -\ln(Z-B^*)+\xi^*+Z^R$

Fonte: COSTA (2015)

6.3.5 Roteiro para o cálculo de propriedades termodinâmicas

Os roteiros de cálculo para a estimativa de propriedades termodinâmicas serão apresentados a seguir.

O valor de uma propriedade termodinâmica é independente do caminho, desse modo pode-se afirmar que os roteiros que serão apresentados a seguir consistem na construção de um caminho hipotético que conduz o sistema do estado 1 para o estado 2.

O aplicativo trabalha com três fontes de dados para as propriedades termofísicas. Cada fonte de dados possui a sua fórmula para a estimativa da capacidade calorífica do gás ideal, as quais podem ser vistas nas Equações (6.1), (6.2) e (6.3).

– Reid et al. (1987)

$$C_P = A + BT + CT^2 + DT^3 \tag{6.1}$$

Onde C_P é expresso em J/(mol.K) e T em Kelvin.

– Poling et al. (2001)

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \tag{6.2}$$

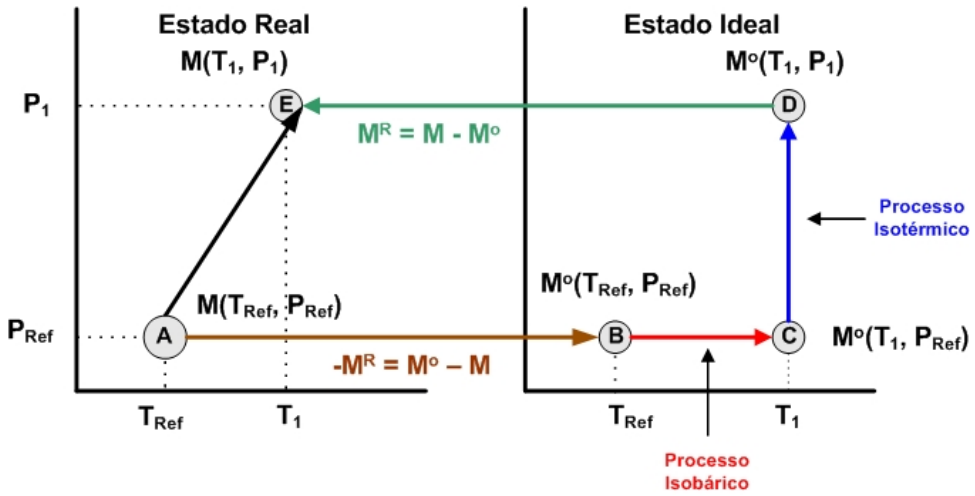
– Smith et al. (2007)

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \tag{6.3}$$

6.3.5.1 Estado de referência: Líquido saturado

O esquema de cálculo para o cálculo de propriedades termodinâmicas utilizando o líquido saturado como estado de referência pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 - Esquema para avaliação de propriedades termodinâmicas utilizando o líquido saturado como estado de referência



Fonte: o AUTOR

Considerando uma propriedade M, sua variação ΔM é fornecida pela soma das variações ao longo do caminho $ABCDE$.

– No caminho AB tem-se uma variação de um estado real para um estado ideal nas mesmas temperatura e pressão. Matematicamente:

$$\Delta M_{AB} = M^{o}\,|_{T_{\mathrm{Re}f},P_{\mathrm{Re}f}} - M\big|_{T_{\mathrm{Re}f},P_{\mathrm{Re}f}} = -M^{R}\big|_{T_{\mathrm{Re}f},P_{\mathrm{Re}f}} \tag{6.4}$$

– No caminho *BC* tem-se uma variação de temperatura a pressão constante. Os estados inicial e final são estados ideais. Matematicamente:

$$\Delta M_{BC} = M^{o}\big|_{T_1,P_{\mathrm{Re}f}} - M^{o}\big|_{T_{\mathrm{Re}f},P_{\mathrm{Re}f}} \tag{6.5}$$

– No caminho *CD* ocorre uma variação de pressão a temperatura constante. Os estados inicial e final são estados ideais. Matematicamente essa etapa pode ser representada como:

$$\Delta M_{CD} = M^{o}\big|_{T_1,P_1} - M^{o}\big|_{T_1,P_{\mathrm{Re}f}} \tag{6.6}$$

– No caminho *DE* ocorre uma mudança de um estado ideal para um estado real nas mesmas temperatura e pressão. Essa mudança pode ser expressa da seguinte forma:

$$\Delta M_{DE} = M\big|_{T_1,P_1} - M^{o}\big|_{T_1,P_1} = M^{R}\big|_{T_1,P_1} \tag{6.7}$$

As variações de entalpia e entropia para os caminhos ilustrados pelas Equações (6.4), (6.5), (6.6) e (6.7) estão mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 - Expressões para o cálculo da variação de entropia e entalpia ao longo do caminho *ABCDE*

Caminho	**Variação de Entalpia**	**Variação de Entropia**
AB	$\Delta H_{AB} = -H^{R}\big\|_{T_{\mathrm{Re}f},P_{\mathrm{Re}f}} + H_{Vaporização}$	$\Delta S_{AB} = -S^{R}\big\|_{T_{\mathrm{Re}f},P_{\mathrm{Re}f}} + S_{Vaporização}$
BC	$\Delta H^{o}{}_{BC} = \int_{T_{\mathrm{Re}f}}^{T_1} C_p dT$	$\Delta S^{o}{}_{BC} = \int_{T_{\mathrm{Re}f}}^{T_1} \frac{C_p}{T} dT$
CD	$\Delta H^{o}{}_{CD} = \int_{T_1}^{T_1} C_p dT = 0$	$\Delta S^{o}{}_{CD} = -R\int_{P_{\mathrm{Re}f}}^{P_1} \frac{dP}{P} = -R\ln\left(\frac{P_1}{P_{\mathrm{Re}f}}\right)$
DE	$\Delta H_{DE} = H^{R}\big\|_{T_1,P_1}$	$\Delta S_{DE} = S^{R}\big\|_{T_1,P_1}$

Fonte: o AUTOR

As entalpia e entropia de vaporização são calculadas da seguinte forma:

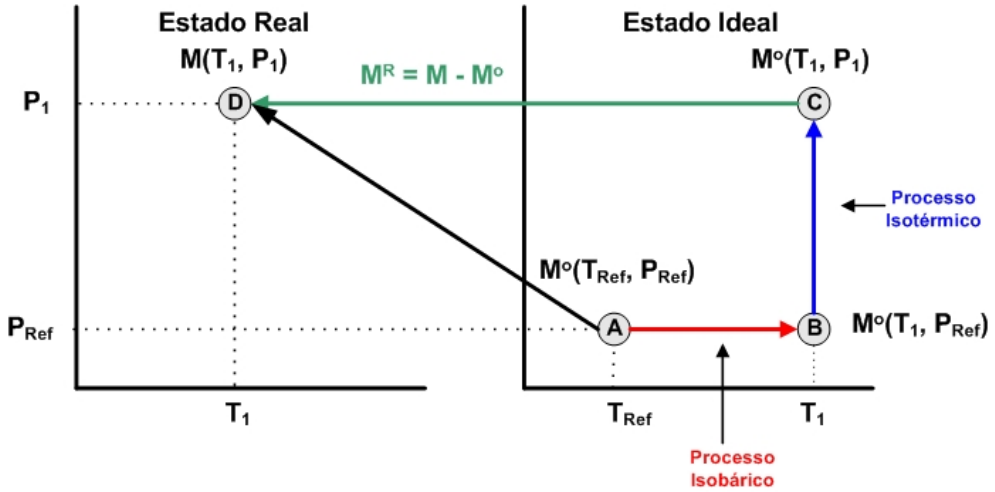
– Entalpia de vaporização: $H_{Vaporização} = H_G^R \,|_{T_{Ref},P_{Ref}} - H_L^R \,|_{T_{Ref},P_{Ref}}$;

– Entropia de vaporização: $S_{Vaporização} = S_G^R \,|_{T_{Ref},P_{Ref}} - S_L^R \,|_{T_{Ref},P_{Ref}}$.

6.3.5.2 Estado de referência: Gás ideal

O esquema de cálculo para a estimativa de propriedades termodinâmicas utilizando o estado de referência de gás ideal pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 - Esquema para avaliação de propriedades termodinâmicas utilizando o gás ideal como estado de referência



Fonte: o AUTOR

Supondo uma propriedade *M*, sua variação, ΔM, é fornecida pela soma das variações ao longo do caminho *ABCD*. Avaliando a Figura 6 percebe-se que:

– No caminho *AB* tem-se uma variação de temperatura a pressão constante. Os estados inicial e final são estados ideais. Matematicamente:

$$\Delta M_{AB} = M^o\big|_{T_1,P_{Ref}} - M^o\big|_{T_{Ref},P_{Ref}} \tag{6.8}$$

– No caminho *BC* ocorre uma variação de pressão a temperatura constante. Os estados inicial e final são estados ideais. Matematicamente essa etapa pode ser representada como:

$$\Delta M_{BC} = M^o\big|_{T_1,P_1} - M^o\big|_{T_1,P_{Ref}} \tag{6.9}$$

– No caminho *CD* ocorre uma mudança de um estado ideal para um estado real nas mesmas temperatura e pressão. Essa mudança pode ser expressa da seguinte forma:

$$\Delta M_{CD} = M\Big|_{T_1,P_1} - M^o\Big|_{T_1,P_1} = M^R\Big|_{T_1,P_1} \tag{6.10}$$

As variações de entalpia e entropia para os caminhos ilustrados pelas Equações (6.8), (6.9) e (6.10) podem ser vistas na Tabela 10.

Tabela 10 - Expressões para o cálculo da variação de entropia e entalpia ao longo do caminho *ABCD*

Caminho	Variação de Entalpia	Variação de Entropia
AB	$\Delta H^o{}_{AB} = \int_{T_{Ref}}^{T_1} C_p dT$	$\Delta S^o{}_{AB} = \int_{T_{Ref}}^{T_1} \frac{C_p}{T} dT$
BC	$\Delta H^o{}_{BC} = \int_{T_1}^{T_1} C_p dT = 0$	$\Delta S^o{}_{BC} = -R \int_{P_{Ref}}^{P_1} \frac{dP}{P} = -R \ln\left(\frac{P_1}{P_{Ref}}\right)$
CD	$\Delta H_{CD} = H^R\Big\|_{T_1,P_1}$	$\Delta S_{CD} = S^R\Big\|_{T_1,P_1}$

Fonte: o AUTOR

O aplicativo solicita que o usuário informe os valores: da entalpia, da entropia, da temperatura e da pressão nesse estado, o que corresponde aos valores de H_{Ref}, S_{Ref}, T_1 e P_1. Caso o usuário não especifique valores, o aplicativo utiliza os seguintes valores como padrão para os cálculos:

– H_{Ref} = 0 J/mol;
– S_{Ref} = 0 J/(mol.K);
– T_1 = 298,15 K;
– P_1 = 1 bar.

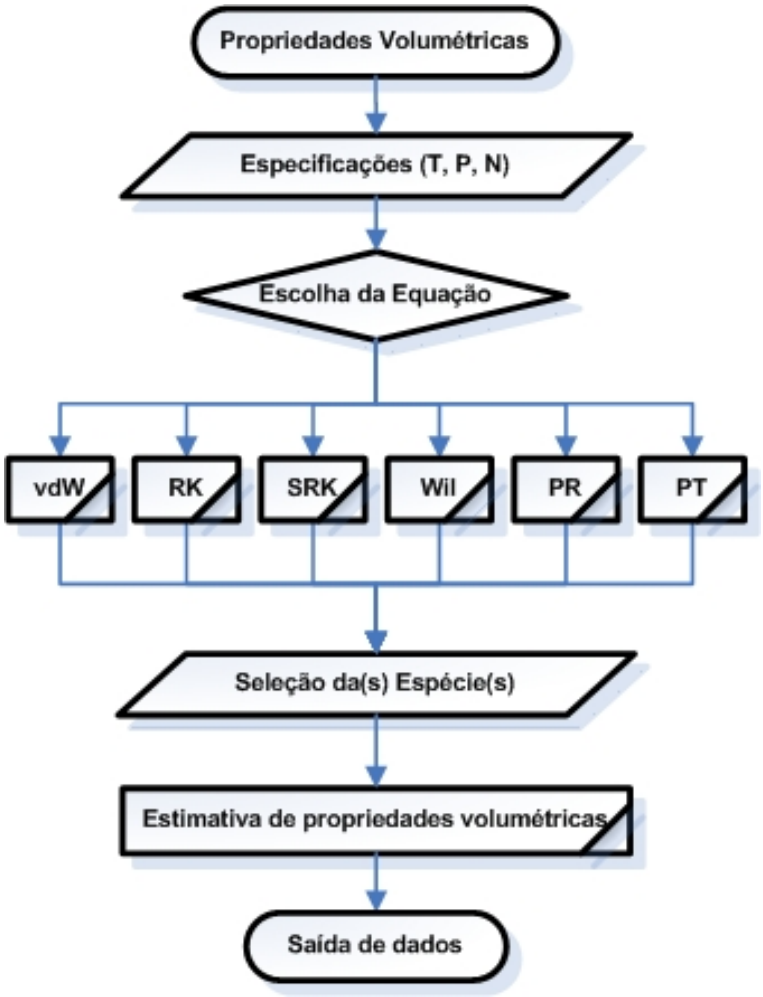
6.4 Fluxogramas do aplicativo

Nessa seção serão apresentados os fluxogramas para os sete módulos descritos no item 6.2.

6.4.1 Estimativa de propriedades volumétricas

Na Figura 7 é possível observar o fluxograma para a estimativa de propriedades volumétricas.

Figura 7 - Fluxograma para estimativa de propriedades volumétricas



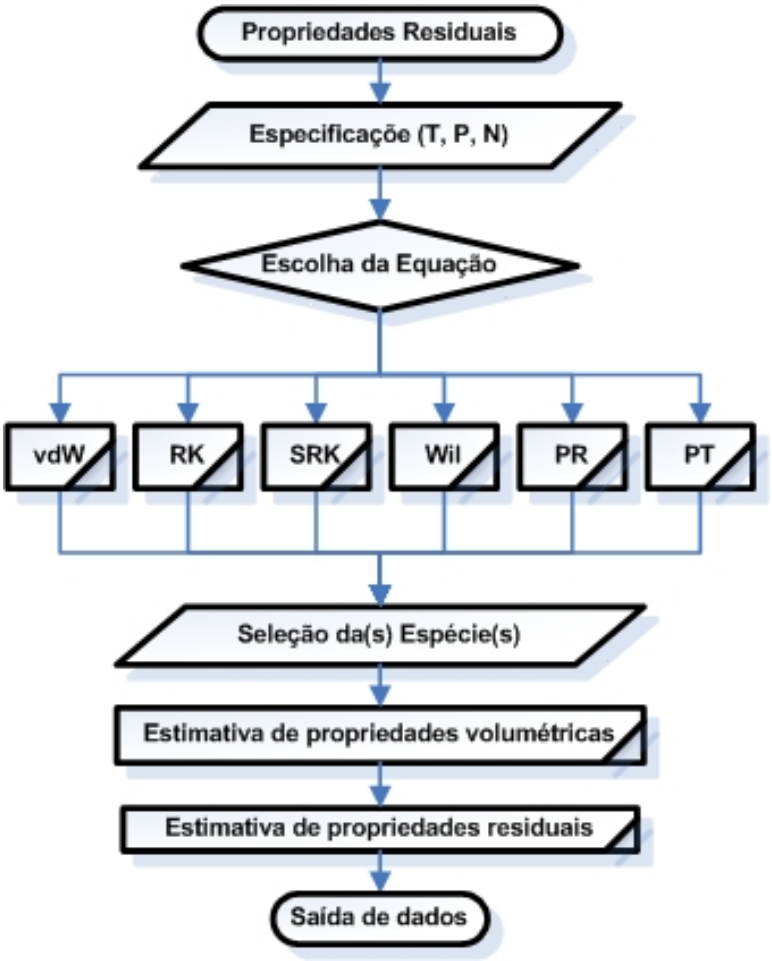
Fonte: o AUTOR

A estimativa de propriedades volumétricas se inicia com a especificação da Temperatura (*T*), Pressão (*P*) e número de componentes (*N*). Após a realização das especificações, procede-se a escolha da equação cúbica desejada. Por fim, selecionam-se as espécies químicas. Com essas informações, o aplicativo realiza os cálculos necessários e fornece a saída de dados. A etapa "Estimativa de propriedades volumétricas" que aparece no fluxograma é realizada conforme os roteiros da Tabelas 5 e 6.

6.4.2 Estimativa de propriedades residuais

A Figura 8 ilustra o fluxograma para estimativa de propriedades residuais.

Figura 8 - Fluxograma para estimativa de propriedades residuais



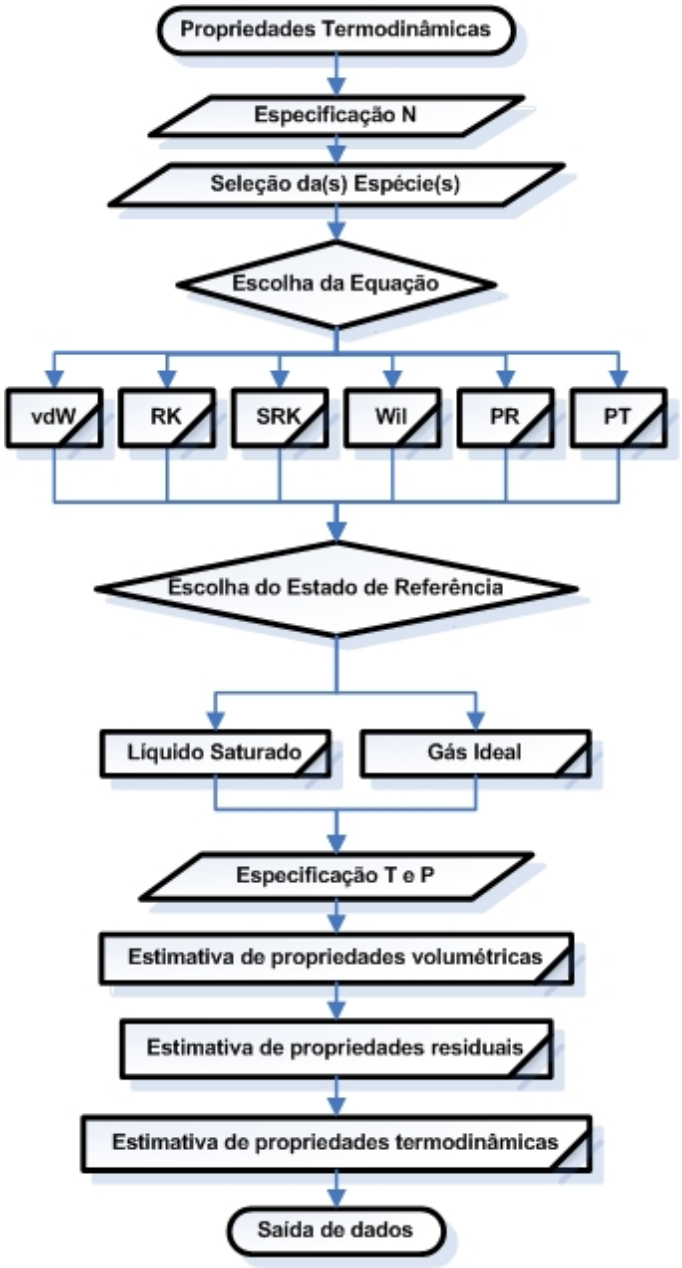
Fonte: o AUTOR

A estimativa de propriedades volumétricas começa com a especificação da Temperatura (*T*), Pressão (*P*) e número de componentes (*N*). Após a realização das especificações, procede-se a escolha da equação cúbica desejada. Por fim, selecionam-se as espécies químicas. Com essas informações, o aplicativo realiza os cálculos das propriedades volumétricas, conforme os roteiros das Tabelas 5 e 6. De posse das propriedades volumétricas o aplicativo estima as propriedades residuais como ilustrado no roteiro da Tabela 8.

6.4.3 Estimativa de propriedades termodinâmicas

Na Figura 9 está mostrado o fluxograma para a estimativa de propriedades termodinâmicas.

Figura 9 - Fluxograma para estimativa de propriedades termodinâmicas



Fonte: o AUTOR

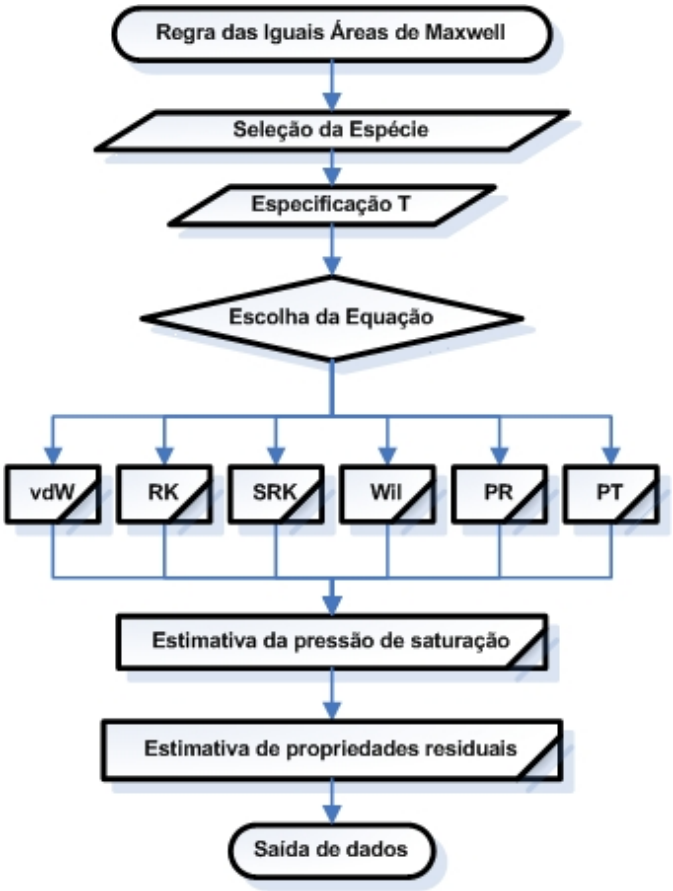
O primeiro passo para a realização do cálculo de propriedades termodinâmicas é a especificação do número de componentes (*N*). Em seguida, especifica-se a equação de estado desejada e a(s) espécies química(s) de interesse. Para a estimativa de propriedades termodinâmicas é necessário definir um estado de referência, podendo-se escolher entre líquido saturado (somente substâncias puras) e gás ideal. Por fim, é necessário especificar a temperatura e a pressão para a qual se deseja calcular as propriedades termodinâmicas. Finalizadas as especificações o aplicativo prossegue para os cálculos. Primeiramente são calculas as propriedades volumétricas (ver roteiros das Tabelas 5 e 6). Após a determinação

das propriedades volumétricas, faz-se o cálculo das propriedades residuais (ver roteiro da Tabela 8). Por fim, calculam-se as propriedades termodinâmicas para o estado de referência desejado, esses cálculos são realizados de acordo com os roteiros descritos no tópico 6.3.5. Caso o usuário opte pelo estado de referência de líquido saturado utiliza-se também o roteiro da Tabela 7 para estimar a pressão de saturação na temperatura de referência.

6.4.4 Regra das iguais áreas de Maxwell

O fluxograma para o módulo da regra das iguais áreas de Maxwell está mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma para o módulo da regra das iguais áreas de Maxwell



Fonte: o AUTOR

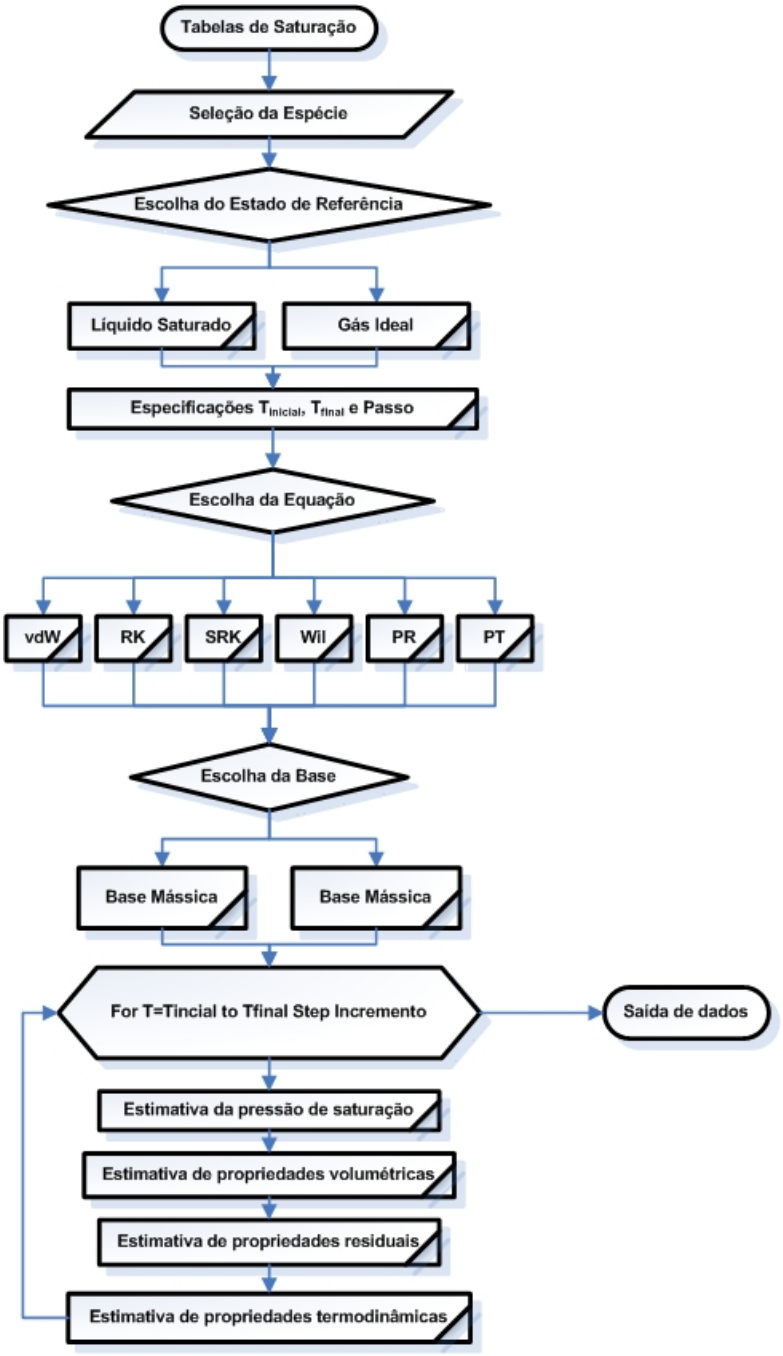
A estimativa da pressão de saturação através da regra das iguais áreas de Maxwell inicia com a seleção da espécie química. Após a escolha da espécie, especifica-se a temperatura para a qual se deseja calcular a pressão de saturação. Por fim, escolhe-se a equação desejada. A pressão de saturação é estimada conforme o roteiro da Tabela 7. Após a

estimativa da pressão de saturação, efetua-se o cálculo das propriedades residuais seguindo o roteiro da Tabela 8.

6.4.5 Tabelas de saturação

O fluxograma do módulo de confecção de tabelas de saturação pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma do módulo de confecção de tabelas de saturação



Fonte: o AUTOR

A confecção de tabelas de saturação começa pela escolha da espécie química. Posteriormente, define-se o estado de referência em relação ao qual as propriedades termodinâmicas serão calculadas. Prossegue-se para a especificação das propriedades da tabela de saturação, isto é, a temperatura inicial, T_{inicial}, a temperatura final, T_{final} e o Passo (diferença entre a temperatura atual a seguinte). Definidas as propriedades da tabela de saturação, escolhe-se a equação cúbica de interesse. Por fim, deve-se escolher se a saída de dados deve ser fornecida em base molar ou mássica.

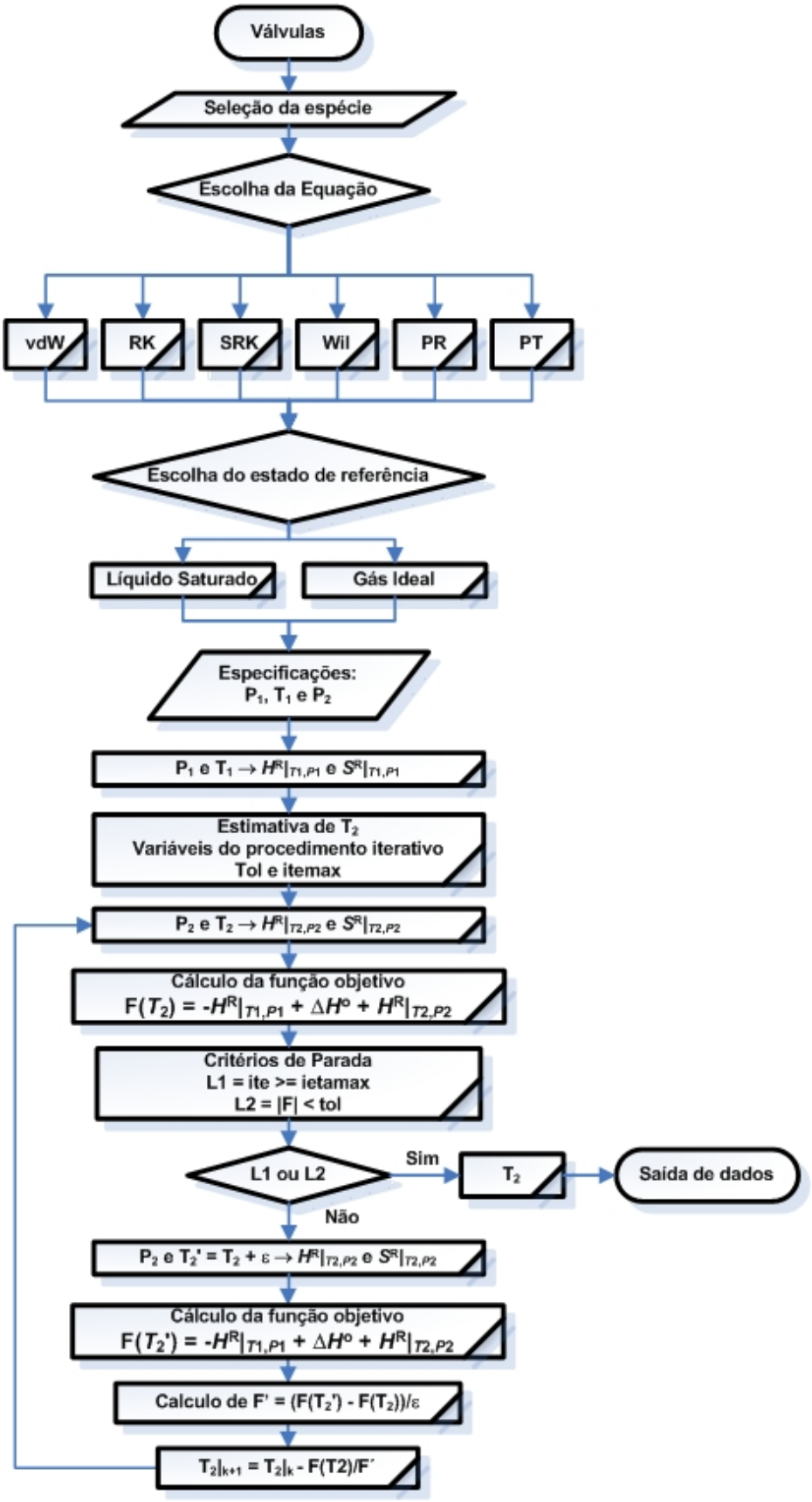
Os cálculos são realizados em um laço que começa na temperatura inicial e para ao atingir a temperatura final. As pressões de saturação são estimadas conforme o roteiro da Tabela 7. As propriedades residuais são determinadas seguindo o roteiro da Tabela 8. O cálculo das propriedades termodinâmicas segue os procedimentos descritos no tópico 6.3.5.

6.4.6 Válvulas

O fluxograma do módulo de válvulas está ilustrado na Figura 12.

O primeiro passo para realizar os cálculos envolvendo válvulas consiste em escolher a espécie química e a equação de estado. Posteriormente, especificar o estado de referência, o estado termodinâmico inicial (T_1, P_1) e a pressão na saída da válvula (P_2). De acordo com a regra das fases de Gibbs, o estado termodinâmico na entrada da válvula está completamente definido (uma fase $\rightarrow$ grau de liberdade igual a dois), de modo que as propriedades termodinâmicas (Z_1, V_1, H_1, S_1, A_1, G_1, U_1) são determinadas pelo aplicativo proposto. Conhecendo-se a pressão de saída e a informação $H_1 = H_2$, pode-se definir uma função objetivo F cuja dependência funcional é a temperatura na saída da válvula (T_2), Partindo de uma estimativa inicial de T_2, o aplicativo calcula a função objetivo F. Após este cálculo, verifica-se a convergência. Se a função objetivo for menor ou igual à tolerância pré-estabelecida pelo usuário, o processo atinge convergência e a temperatura é igual a T_2. Caso contrário, a temperatura é atualizada via método de Newton-Raphoson modificado e o processo é repetido até que atinja a convergência. Os critérios de parada do procedimento iterativo são dois: L1 = $ite \geq itemax$? e L2 = $|F| \leq tol$, onde ite é o contador de iterações, tol a tolerância pré-estabelecida e $itemax$ é o número máximo de iterações.

Figura 12 - Fluxograma do módulo para cálculo de válvulas

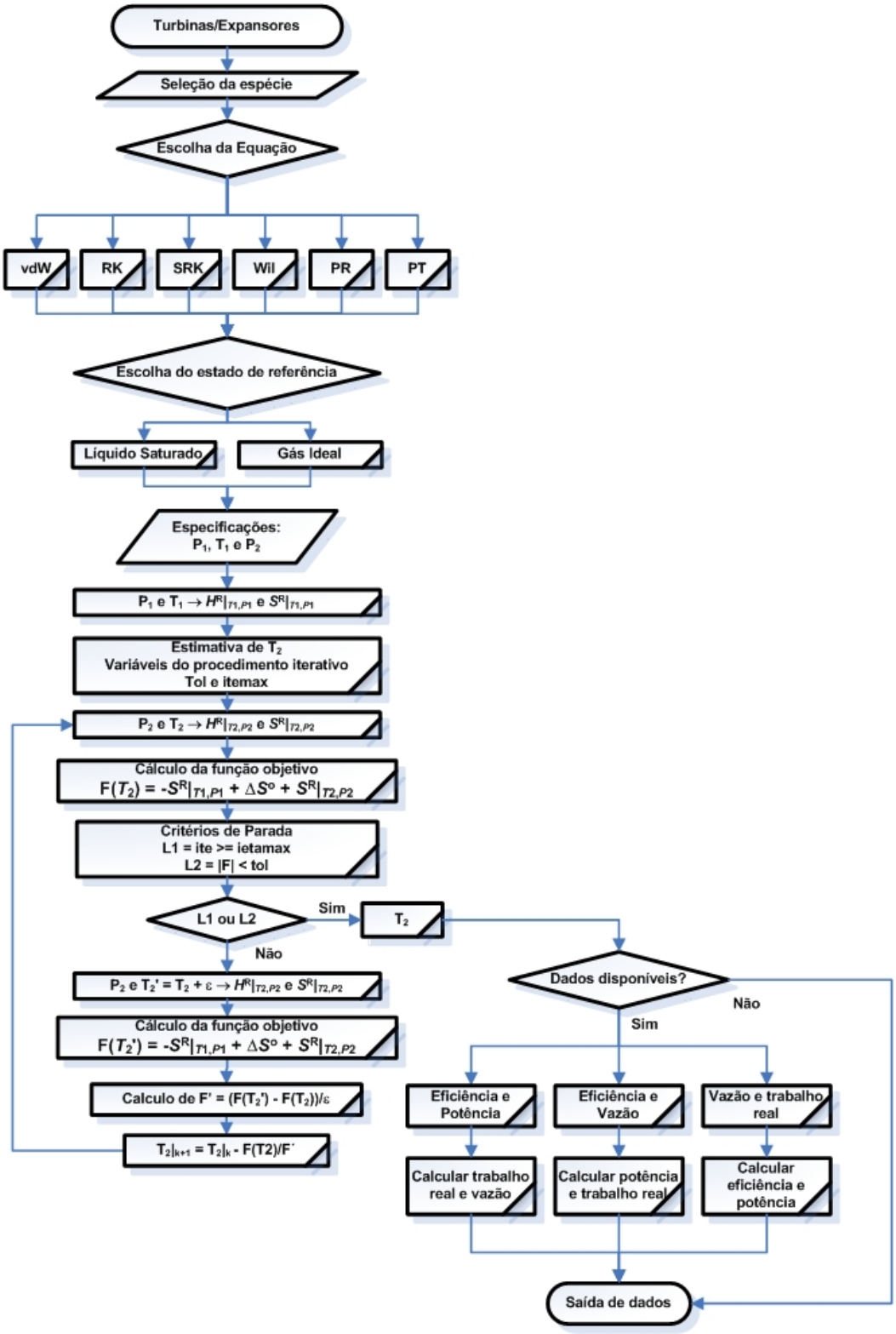


Fonte: o AUTOR

6.4.7 Turbinas

O fluxograma do módulo de turbinas e expansores está ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma do módulo para cálculo de turbinas



Fonte: o AUTOR

O primeiro passo para realizar os cálculos envolvendo turbinas e expansores consiste em escolher a espécie química e a equação de estado. Posteriormente, especificar o estado de referência, o estado termodinâmico inicial (T_1, P_1) e a pressão na saída da turbina ou expansor (P_2). De acordo com a regra das fases de Gibbs, o estado termodinâmico na entrada da turbina ou expansor está completamente definido (uma fase $\rightarrow$ grau de liberdade igual a dois), de modo que as propriedades termodinâmicas (Z_1, V_1, H_1, S_1, A_1, G_1, U_1) são determinadas pelo aplicativo proposto. Conhecendo-se a pressão de saída (P_2) e a informação $S_1 = S_2$, pode-se definir uma função objetivo F cuja dependência funcional é a temperatura na saída da válvula (T_2), Partindo de uma estimativa inicial de T_2, o aplicativo calcula a função objetivo F. Após este cálculo, verifica-se a convergência. Se a função objetivo for menor ou igual à tolerância pré-estabelecida pelo usuário, o processo atinge convergência e a temperatura é igual a T_2. Caso contrário, a temperatura é atualizada via método de Newton-Raphoson modificado e o processo é repetido até que atinja a convergência. Os critérios de parada do procedimento iterativo são dois: L1 = $ite \geq itemax$? e L2 = $|F| \leq tol$, onde ite é o contador de iterações, tol a tolerância pré-estabelecida e $itemax$ é o número máximo de iterações.

Caso existam dados de: a) eficiência e potência pode-se calcular o trabalho real e a vazão de fluido; b) eficiência e vazão é possível calcular a potência e o trabalho real; c) vazão e trabalho real calcula-se a eficiência e potência.

Os cálculos envolvendo eficiência, potência, vazão de fluido e trabalho real são realizados através das Equações (6.11) e (6.12).

$$W_{Real} = \eta W_{Ideal} \tag{6.11}$$

Onde W_{Real} representa o trabalho real, W_{Ideal} o trabalho ideal e η a eficiência da turbina/expansor.

$$\dot{W} = \dot{m} W_{\mathrm{Re}al} \tag{6.12}$$

Onde $\dot{W}$ representa a potência da turbina/expansor e $\dot{m}$ a vazão de fluido.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Descrição do aplicativo desenvolvido

Para a descrição do aplicativo EPVT foi proposto a realização de sete cálculos distintos:

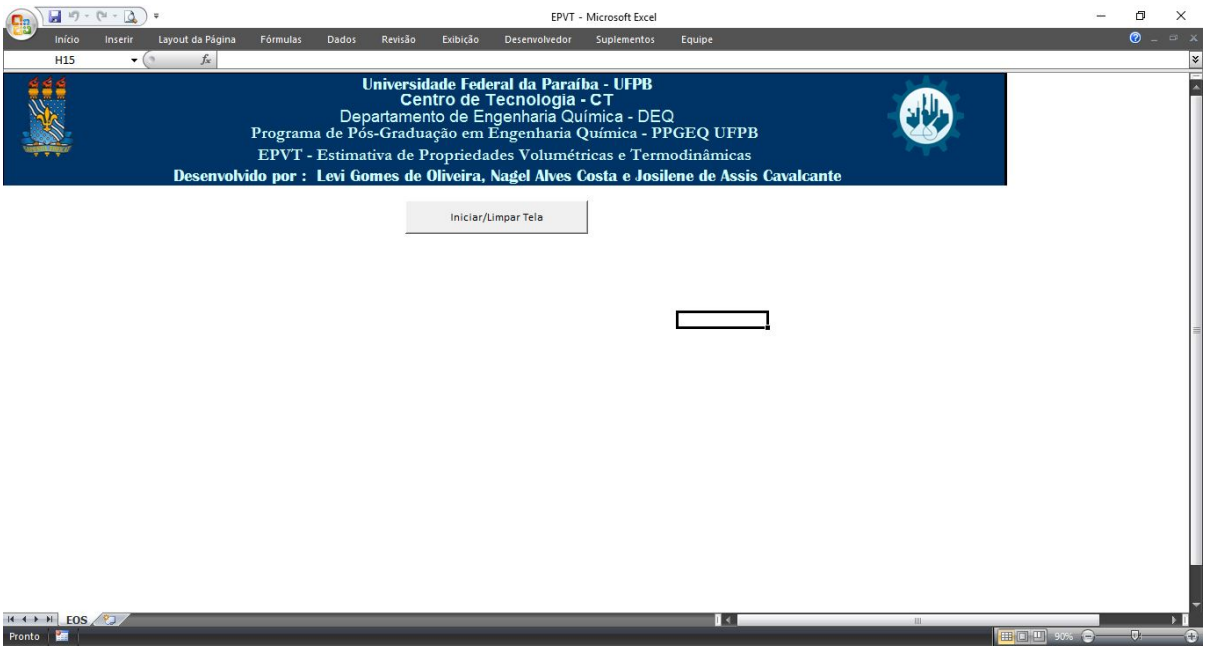
- Estimativa de propriedades volumétricas de misturas;
- Estimativa de propriedades residuais;
- Estimativa de propriedades termodinâmicas;
- Regra das iguais áreas de Maxwell;
- Confecção de uma tabela de saturação.
- Cálculo de válvulas
- Cálculo de Turbinas e expansores

7.1.1 Estimativa de propriedades volumétricas de misturas

A seguir será demonstrada a estimativa de propriedades volumétricas para uma mistura binária composta por 40,06 % de metano e 59,94 % de etano, em base molar, à 60 atm e 323,15 K através da equação de Redlich-Kwong,

Ao abrir o programa, observa-se a tela inicial ilustrada pela Figura 14.

Figura 14 - Tela inicial do aplicativo

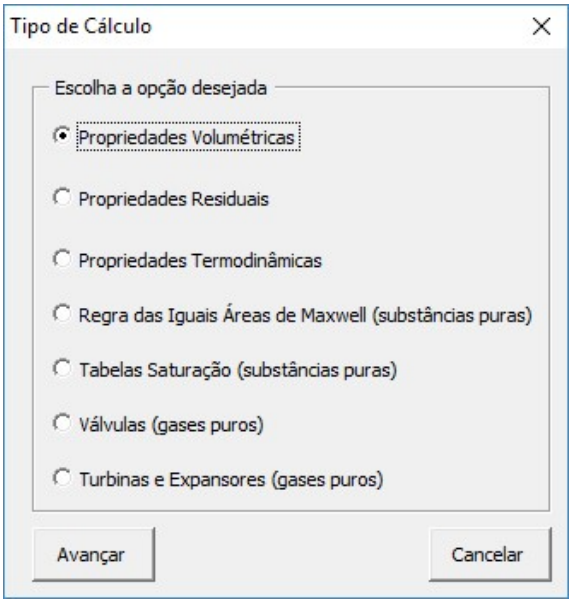


Fonte: o AUTOR

Pode-se ver o botão “Iniciar/Limpar Tela”. Ao clicar nesse botão podem ocorrer duas ações. Caso haja algum resultado de cálculo sendo exibido na tela, esses resultados serão apagados das células da planilha. Caso contrário os cálculos são iniciados.

Na Figura 15 pode-se ver a primeira janela do aplicativo. Nessa janela o usuário pode escolher o tipo de cálculo desejado. Para a demonstração que está sendo realizada, deve-se escolher a opção propriedades volumétricas e clicar em “Avançar”. Caso o usuário clique em “Cancelar” a janela é fechada e o cálculo é interrompido.

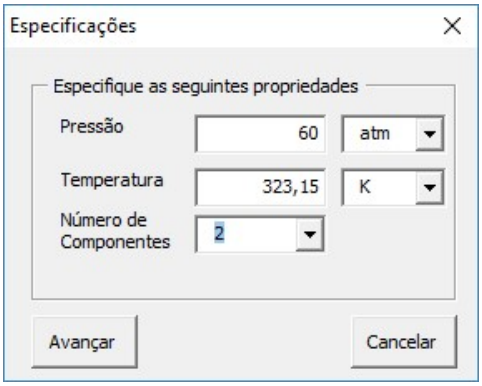
Figura 15 – Janela para seleção do tipo de cálculo



Fonte: o AUTOR

A próxima janela, mostrada na Figura 16, solicita as especificações de temperatura, pressão e número de componentes.

Figura 16 – Janela para especificações de temperatura, pressão e número de componentes



Fonte: o AUTOR

É possível observar no lado direito da janela (Figura 16) listas suspensas onde é possível informar a unidade na qual se desejada especificar a pressão e a temperatura.

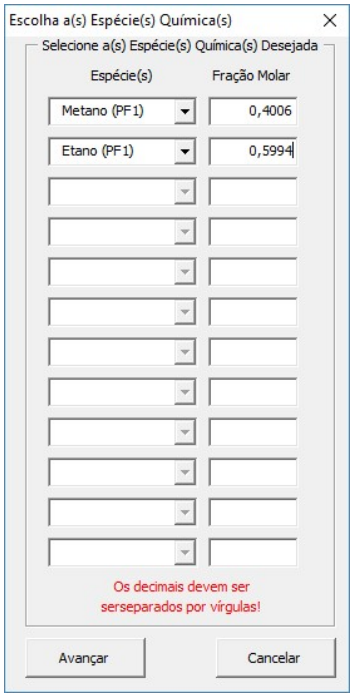
Após as especificações de temperatura, pressão e número de componentes procede-se a escolha da equação cúbica desejada, conforme ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Janela para escolha da equação cúbica

Fonte: o AUTOR

Escolhida a equação de estado desejada, selecionam-se as espécies químicas conforme demonstrado na Figura 18.

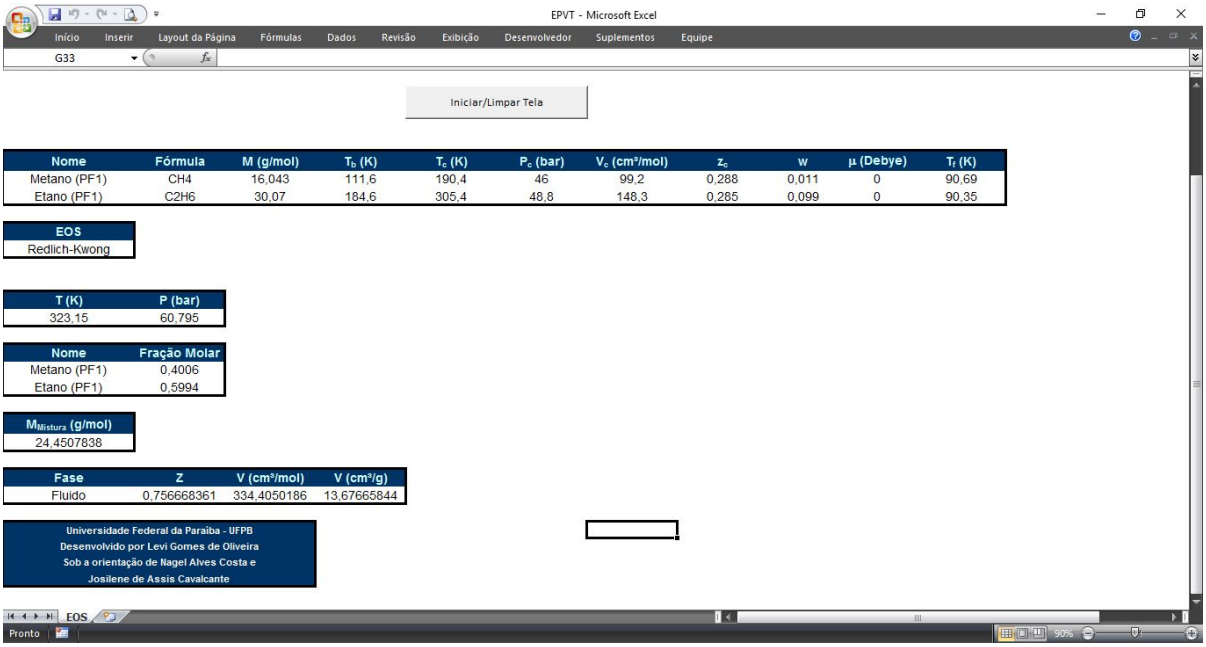
Figura 18 – Janela para seleção das espécies químicas



Fonte: o AUTOR

Após a seleção das espécies químicas o aplicativo inicia os cálculos. A saída de dados pode ser vista na Figura 19.

Figura 19 - Saída de dados para a estimativa de propriedades volumétricas de misturas



Fonte: o AUTOR

A saída de dados fornece diversas informações como: as propriedades termofísicas do banco de dados utilizadas nos cálculos, a equação cúbica utilizada, as especificações do usuário (nesse caso temperatura, pressão e composição) e as propriedades desejadas, nesse caso propriedades volumétricas, em base molar e mássica.

O fator de compressibilidade estimado pelo aplicativo EPVT foi de 0,7567. Redlich e Kwong (1949) reportam o valor de 0,759 para essa mistura nas condições anteriormente citadas, vê-se, portanto, que os valores calculados pelo aplicativo são muito próximos dos valores reportados na literatura.

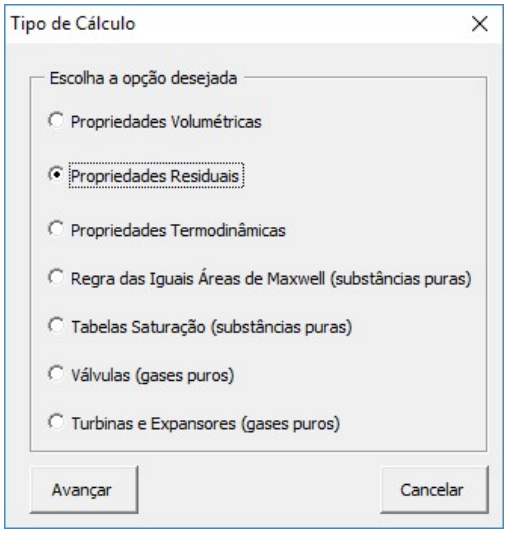
7.1.2 Estimativa de propriedades residuais

O procedimento para a estimativa de propriedades residuais será demonstrado a seguir. Serão realizados cálculos para o butano a uma pressão de 50 bar e temperatura de 500 K, utilizando a equação de Redlich-Kwong.

Para iniciar os cálculos deve-se clicar no botão “Iniciar/Limpar Tela” na tela inicial do aplicativo (Figura 14).

Na janela para seleção do tipo de cálculo (Figura 20) deve-se escolher a opção correspondente a estimativa e propriedades residuais.

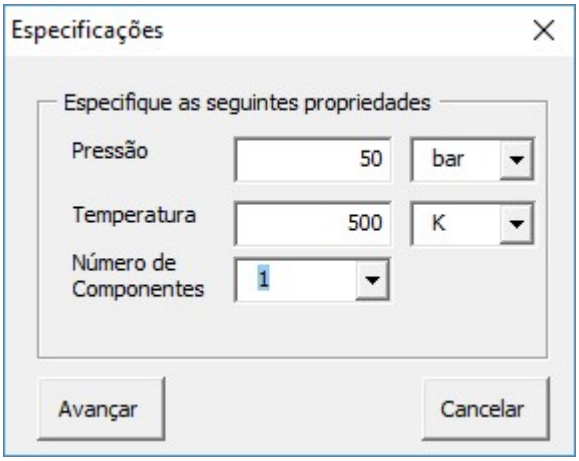
Figura 20 – Janela para seleção do tipo de cálculo



Fonte: o AUTOR

Após a escolha do tipo de cálculo desejado deve-se especificar a temperatura, pressão e número de componentes, conforme Figura 21.

Figura 21 – Janela para especificação da temperatura, pressão e número de componentes



Fonte: o AUTOR

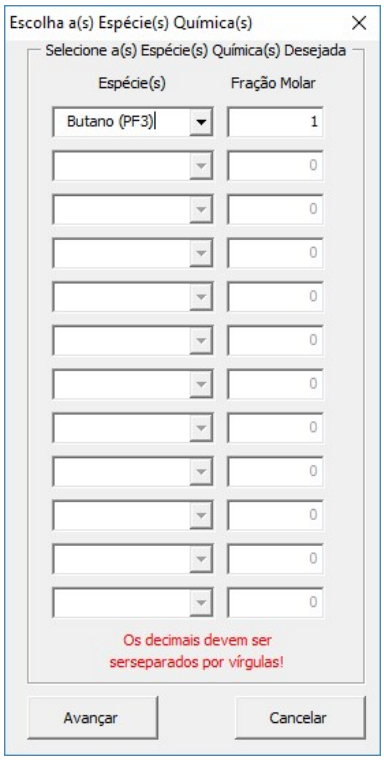
O próximo passo consiste em escolher a equação desejada, nesse caso a equação de Redlich-Kwong, Figura 22.

Figura 22 – Janela para escolha da equação desejada

Fonte: o AUTOR

Por fim basta especificar a espécie química para a qual se deseja efetuar o cálculo, nesse caso será escolhido o butano, conforme Figura 23.

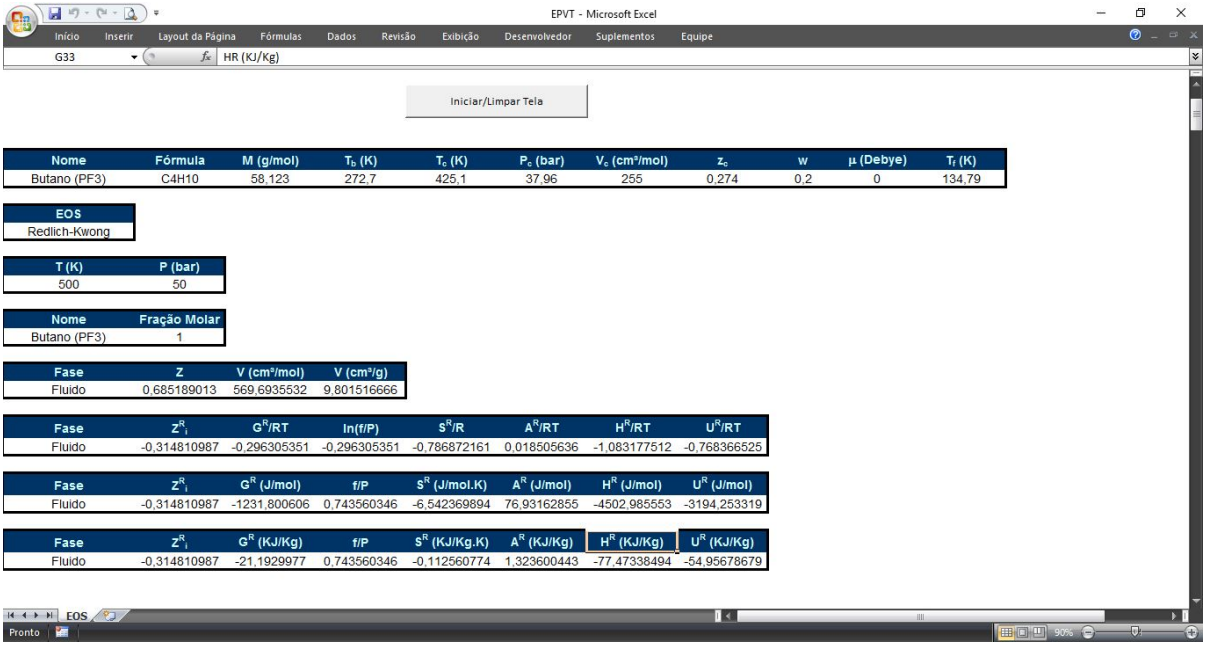
Figura 23 – Janela para seleção da espécie química



Fonte: o AUTOR

A saída de dados obtida pode ser vista na Figura 24.

Figura 24 - Saída de dados para a estimativa de propriedades residuais



Iniciar/Limpar Tela

Nome	Fórmula	M (g/mol)	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm³/mol)	z_c	w	μ (Debye)	T_f (K)
Butano (PF3)	C4H10	58,123	272,7	425,1	37,96	255	0,274	0,2	0	134,79

EOS
Redlich-Kwong

T (K)	P (bar)
500	50

Nome	Fração Molar
Butano (PF3)	1

Fase	Z	V (cm³/mol)	V (cm³/g)
Fluido	0,685189013	569,6935532	9,801516666

Fase	Z^R_i	G^R/RT	ln(f/P)	S^R/R	A^R/RT	H^R/RT	U^R/RT
Fluido	-0,314810987	-0,296305351	-0,296305351	-0,786872161	0,018505636	-1,083177512	-0,768366525

Fase	Z^R_i	G^R (J/mol)	f/P	S^R (J/mol.K)	A^R (J/mol)	H^R (J/mol)	U^R (J/mol)
Fluido	-0,314810987	-1231,800606	0,743560346	-6,542369894	76,93162855	-4502,985553	-3194,253319

Fase	Z^R_i	G^R (KJ/Kg)	f/P	S^R (KJ/Kg.K)	A^R (KJ/Kg)	H^R (KJ/Kg)	U^R (KJ/Kg)
Fluido	-0,314810987	-21,1929977	0,743560346	-0,112560774	1,323600443	-77,47338494	-54,95678679

Fonte: o AUTOR

Na saída de dados pode-se observar as propriedades termofísicas utilizadas nos cálculos, a equação de estado escolhida pelo usuário, as especificações (temperatura e pressão), as propriedades volumétricas (em base molar e mássica) e por fim as propriedades residuais adimensionais, em base molar e em base mássica, respectivamente.

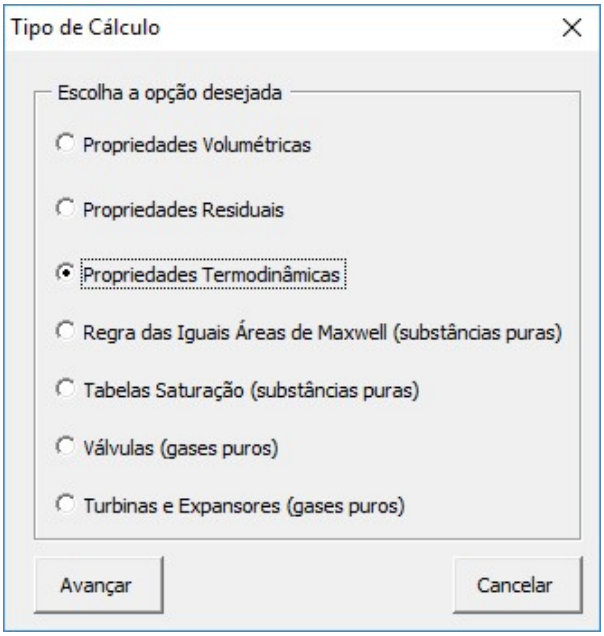
Os valores estimados pelo aplicativo EPVT foram: $Z = 0{,}6852$, $H^R = -4502{,}986$ J/mol e $S^R = -6{,}5423$ J/(mol.K). Smith et. al (2007) reportam os seguintes valores: $Z = 0{,}685$, $H^R = -4505{,}0$ J/mol e $S^R = -6{,}546$ J/(mol.K). Os valores obtidos através do aplicativo são muito próximos dos valores reportados na literatura.

7.1.3 Estimativa de propriedades termodinâmicas

Nessa seção será ilustrado o procedimento para estimativa de propriedades termodinâmicas. Os cálculos foram efetuados para o oxigênio a uma temperatura de -100 ºC e pressão de 2 bar. A equação utilizada foi a equação de Peng-Robinson. O estado de referência escolhido foi o gás ideal a 25 ºC e 1 bar.

Para iniciar os cálculos deve-se clicar no botão “Iniciar/Limpar Tela” na tela inicial do aplicativo (Figura 14). Na janela para seleção do tipo de cálculo (Figura 25) deve-se escolher a opção referente ao cálculo de propriedades termodinâmicas.

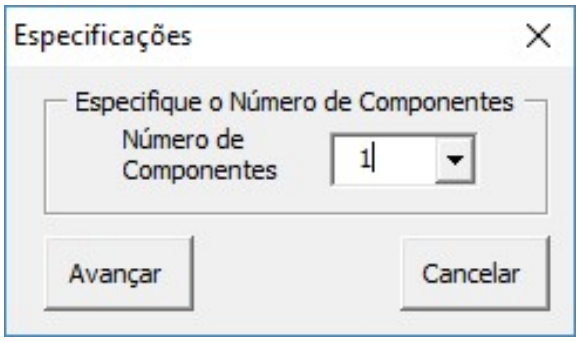
Figura 25 – Janela para seleção do tipo de cálculo



Fonte: o AUTOR

Após selecionar o tipo de cálculo prossegue-se com a seleção do número de componentes, conforme Figura 26.

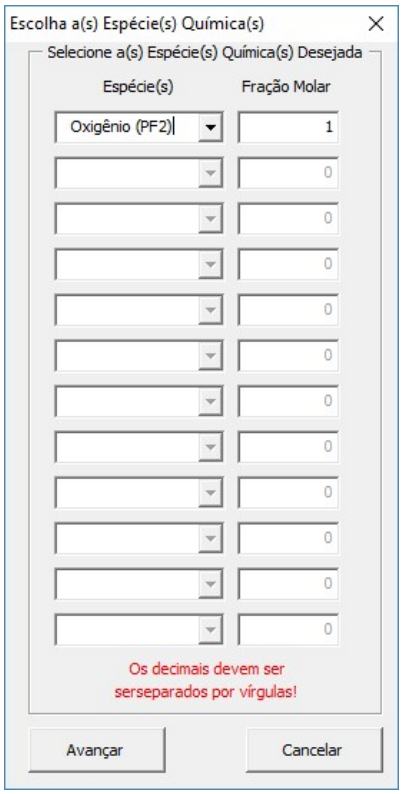
Figura 26 – Janela para seleção do número de componentes



Fonte: o AUTOR

Na etapa seguinte seleciona-se a espécie química desejada, como ilustrado na Figura 27.

Figura 27 – Janela para seleção da espécie química



Fonte: o AUTOR

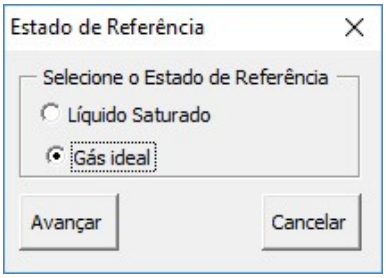
Após a seleção da substância, deve-se especificar a equação desejada. Nesse caso será utilizada a equação de Peng-Robinson como demonstrado na Figura 28.

Figura 28 – Janela para escolha da equação cúbica

Fonte: o AUTOR

O próximo passo consiste em selecionar o estado de referência desejado para o cálculo das propriedades termodinâmicas. Foi escolhida a segunda opção referente ao estado de gás ideal (Figura 29).

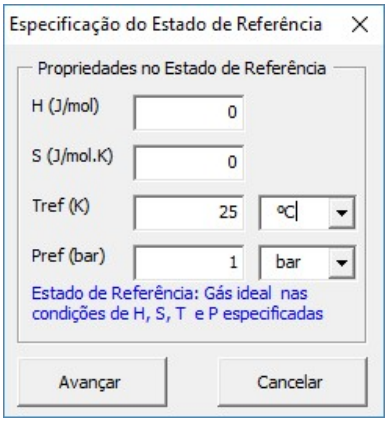
Figura 29 – Janela para escolha do estado de referência



Fonte: o AUTOR

Após escolher o estado de referência especificam-se as propriedades nesse estado, como ilustrado na Figura 30.

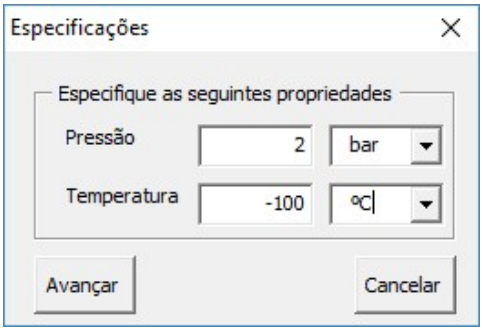
Figura 30 – Janela para especificação das propriedades no estado de referência



Fonte: o AUTOR

Por fim deve-se informar ao aplicativo a pressão e temperatura de interesse, como mostrado na Figura 31.

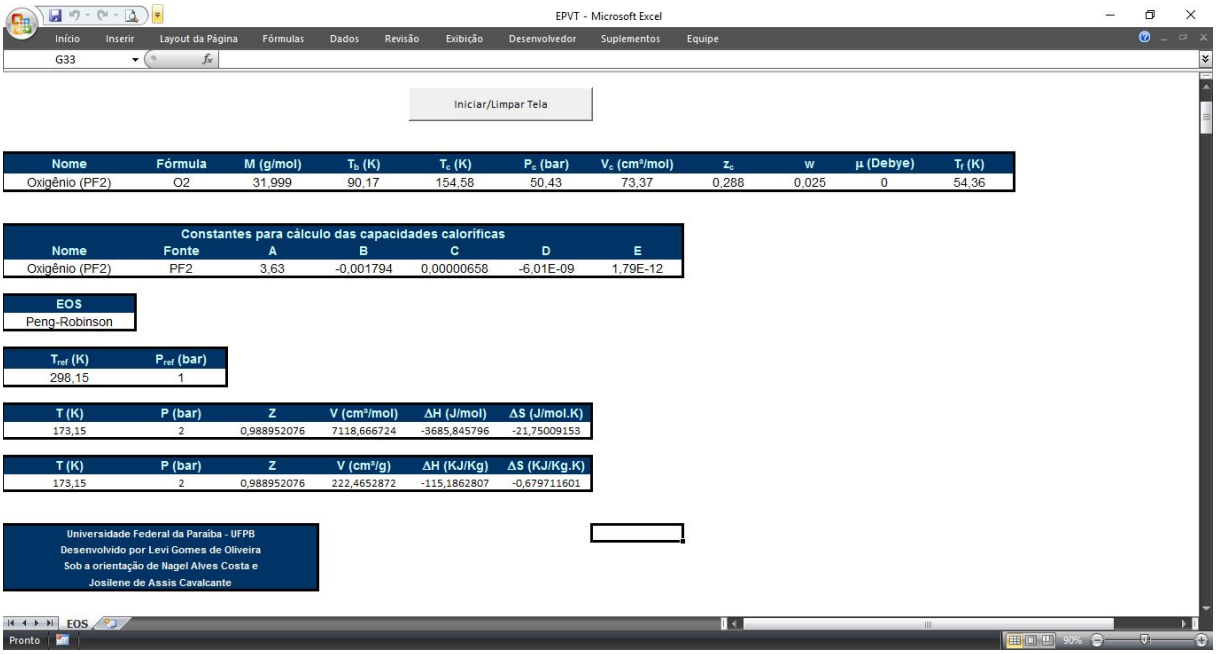
Figura 31 – Janela para especificação da pressão e da temperatura



Fonte: o AUTOR

Os resultados dos cálculos podem ser vistos na Figura 32.

Figura 32 – Saída de dados para a estimativa de propriedades termodinâmicas



Fonte: o AUTOR

Na saída de dados são exibidas as propriedades termofísicas utilizadas nos cálculos, a equação de estado escolhida pelo usuário, as especificações (temperatura, temperatura de referência, pressão e pressão de referência), as propriedades volumétricas e termodinâmicas em base molar e mássica.

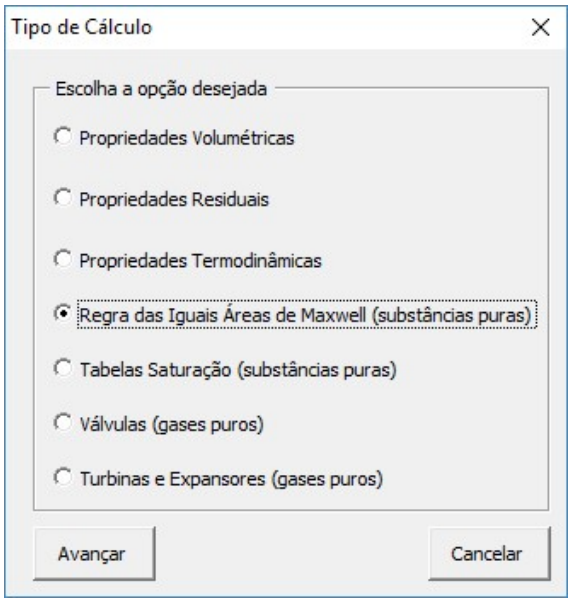
Os valores calculados pelo aplicativo EPVT foram: $Z = 0{,}9889$, $H = \text{-}3685{,}845$ J/mol e $S = \text{-}21{,}7500$ J/(mol.K). Sandler (1999) reporta os seguintes valores: $Z = 0{,}9889$, $H = \text{-}3626{,}18$ J/mol e $S = \text{-}21{,}38$ J/(mol.K). Os dados obtidos pelo aplicativo são muito próximos aos dados reportados na literatura.

7.1.4 Regra das iguais áreas de Maxwell

Para ilustrar as rotinas de cálculo da regras das iguais áreas de Maxwell será realizado o cálculo da pressão de vapor do isobutano a 300 K utilizando a equação de Soave-Redlich-Kwong.

Para iniciar os cálculos deve-se clicar no botão “Iniciar/Limpar Tela” na tela inicial do aplicativo (Figura 14). Na janela para seleção do tipo de cálculo (Figura 33) deve-se escolher a opção referente à regra das iguais áreas de Maxwell.

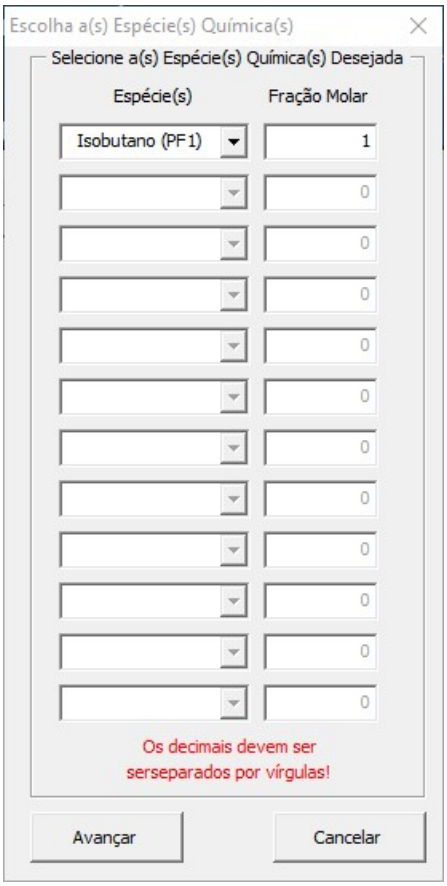
Figura 33 – Janela para seleção do tipo de cálculo



FONTE: o AUTOR

Prossegue-se com a especificação da espécie química, conforme Figura 34.

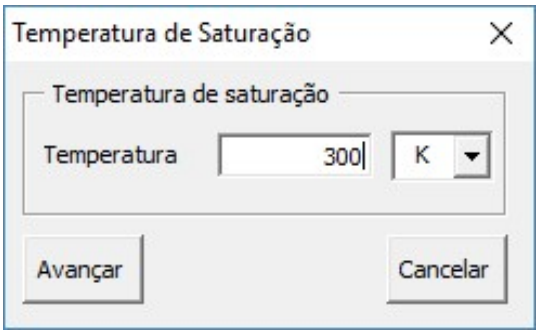
Figura 34– Janela para seleção da espécie química



Fonte: o AUTOR

Na próxima etapa, ilustrada na Figura 35, especifica-se a temperatura.

Figura 35– Janela para especificação da temperatura



Fonte: o AUTOR

Por fim seleciona-se a equação cúbica desejada, Figura 36.

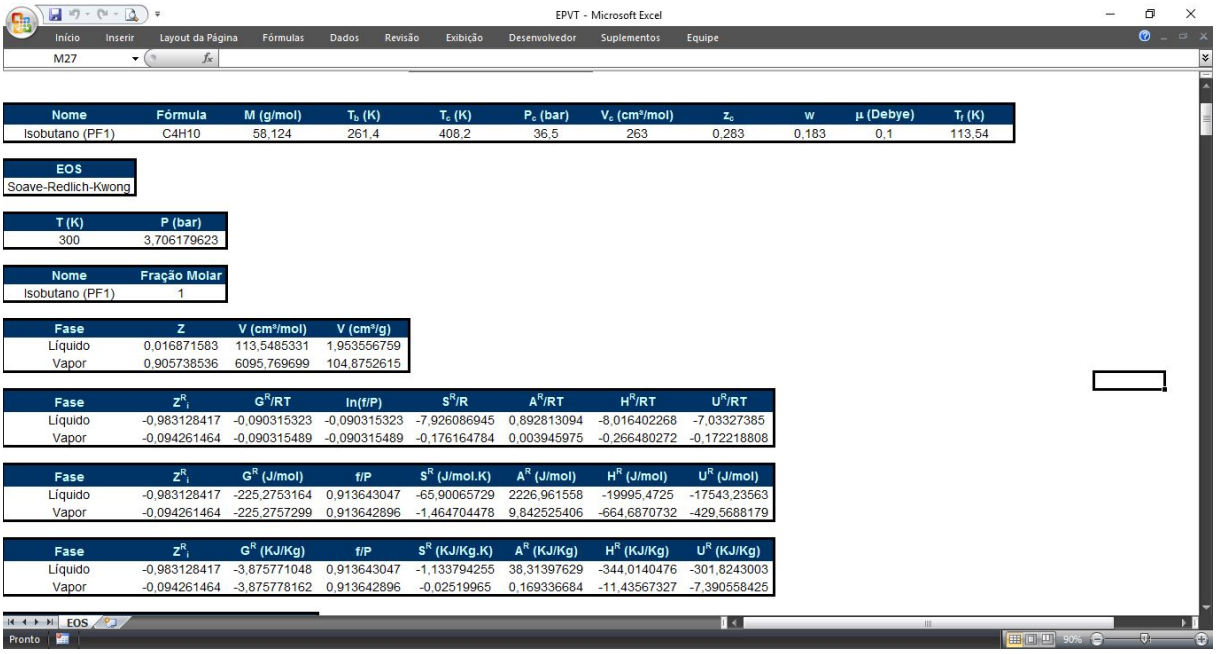
Figura 36 – Janela para escolha da equação cúbica

Fonte: o AUTOR

Na Figura 37 é possível visualizar a saída de dados do aplicativo.

A saída de dados fornece as propriedades termofísicas utilizadas nos cálculos, a equação de estado escolhida pelo usuário, as especificações (temperatura e pressão), as propriedades volumétricas (das fases líquida e vapor) e as propriedades residuais (das fases líquida e vapor) adimensionais, em base molar e em base mássica.

Figura 37 - Saída de dados para a regra das iguais áreas de Maxwell



Nome	Fórmula	M (g/mol)	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm³/mol)	z_c	w	μ (Debye)	T_f (K)
Isobutano (PF1)	C4H10	58,124	261,4	408,2	36,5	263	0,283	0,183	0,1	113,54

EOS
Soave-Redlich-Kwong

T (K)	P (bar)
300	3,706179623

Nome	Fração Molar
Isobutano (PF1)	1

Fase	Z	V (cm³/mol)	V (cm³/g)
Líquido	0,016871583	113,5485331	1,953556759
Vapor	0,905738536	6095,769699	104,8752615

Fase	Z^R_i	G^R/RT	ln(f/P)	S^R/R	A^R/RT	H^R/RT	U^R/RT
Líquido	-0,983128417	-0,090315323	-0,090315323	-7,926086945	0,892813094	-8,016402268	-7,03327385
Vapor	-0,094261464	-0,090315489	-0,090315489	-0,176164784	0,003945975	-0,266480272	-0,172218808

Fase	Z^R_i	G^R (J/mol)	f/P	S^R (J/mol.K)	A^R (J/mol)	H^R (J/mol)	U^R (J/mol)
Líquido	-0,983128417	-225,2753164	0,913643047	-65,90065729	2226,961558	-19995,4725	-17543,23563
Vapor	-0,094261464	-225,2757299	0,913642896	-1,464704478	9,842525406	-664,6870732	-429,5688179

Fase	Z^R_i	G^R (KJ/Kg)	f/P	S^R (KJ/Kg.K)	A^R (KJ/Kg)	H^R (KJ/Kg)	U^R (KJ/Kg)
Líquido	-0,983128417	-3,875771048	0,913643047	-1,133794255	38,31397629	-344,0140476	-301,8243003
Vapor	-0,094261464	-3,875778162	0,913642896	-0,02519965	0,169336684	-11,43567327	-7,390558425

Fonte: o AUTOR

A pressão de vapor estimada pelo aplicativo EPVT foi de 3,706 bar, os volumes da fase vapor e líquida foram de $V_G = 6095{,}7696$ cm³/mol e $V_L = 113{,}5485$ cm³/mol, respectivamente. Reid (1987) reporta os seguintes valores $V_G = 6096$ cm³/mol, $V_L = 113{,}5$ cm³/mol e pressão de vapor de 3,704 bar. Os dados obtidos são bastante próximos aos dados relatados na literatura.

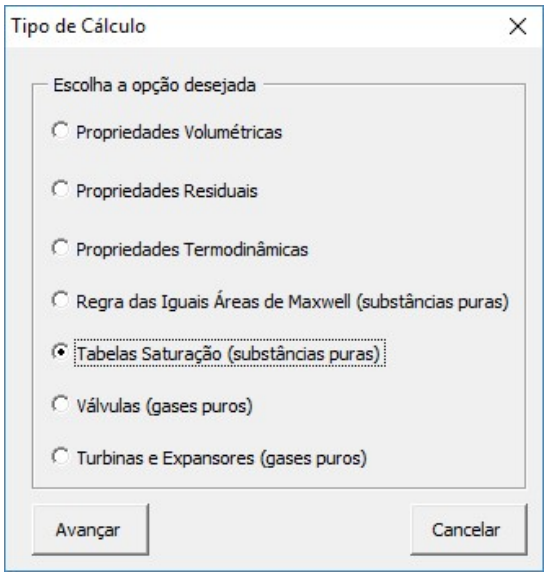
7.1.5 Confecção de uma tabela de saturação para a água

Nessa seção será demonstrada a confecção de uma tabela de saturação para a água. A tabela de saturação será confeccionada com as seguintes especificações:

- Temperatura inicial: 0,0 ºC;
- Temperatura final: 340,0 ºC;
- Passo de temperatura: 5,0 ºC;
- Estado de referência: Líquido saturado (T_{ref} = 0,01 ºC);
- Equação de estado: Patel-Teja.

Para iniciar os cálculos deve-se clicar no botão “Iniciar/Limpar Tela” na tela inicial do aplicativo (Figura 14). Na janela para seleção do tipo de cálculo (Figura 38) deve-se escolher a opção referente à confecção de tabelas de saturação.

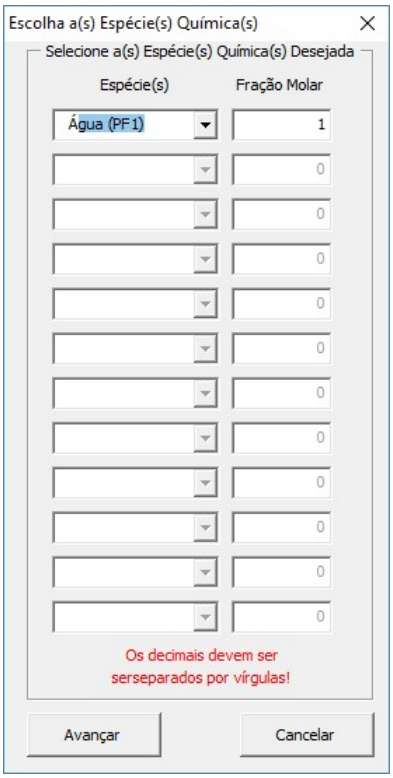
Figura 38 – Janela para seleção do tipo de cálculo



Fonte: o AUTOR

Após escolher o tipo de cálculo prossegue-se com a escolha da espécie química (Figura 39).

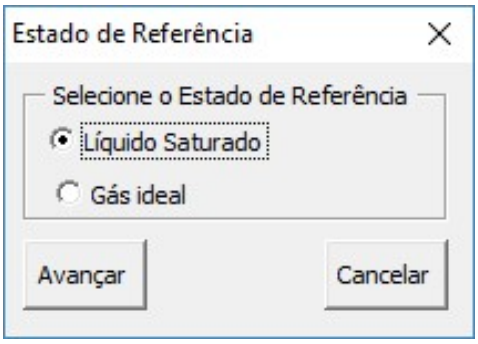
Figura 39 – Janela para seleção da espécie química



Fonte: o AUTOR

A seguir o aplicativo solicita a escolha do estado de referência (Figura 40). Nesse cálculo será escolhida a opção referente ao líquido saturado.

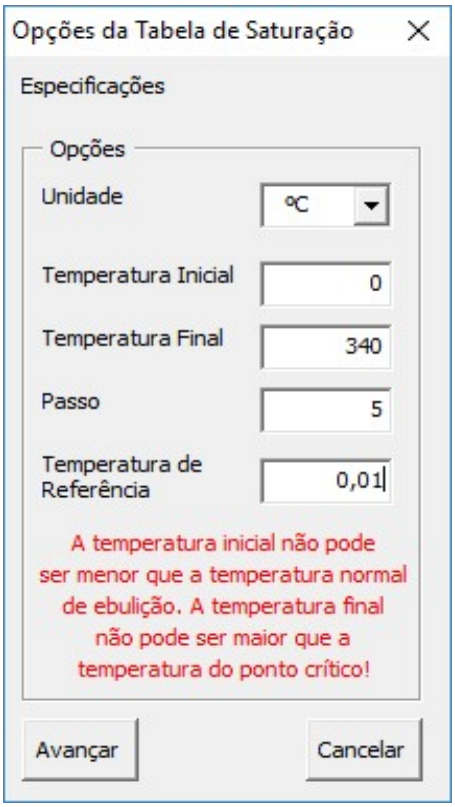
Figura 40 – Janela para escolha do estado de referência



Fonte: o AUTOR

Na próxima janela o aplicativo solicita as especificações necessárias à confecção das tabelas de saturação (Figura 41).

Figura 41 – Janela de especificações da tabela de saturação



Fonte: o AUTOR

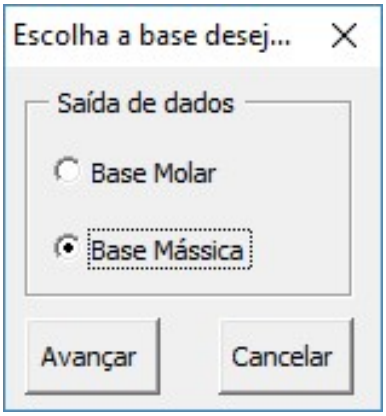
Prossegue-se com a seleção da equação de estado (Figura 42) desejada.

Figura 42 – Janela para escolha da equação cúbica

Fonte: o AUTOR

Pode-se escolher entre duas opções para a saída de dados (Figura 43): base molar ou base mássica. A base molar formata os dados na forma de propriedades molares. A base mássica, por sua vez, fornece os dados na forma de propriedades específicas. Foi utilizada a opção de base mássica.

Figura 43 – Janela para escolha da base desejada

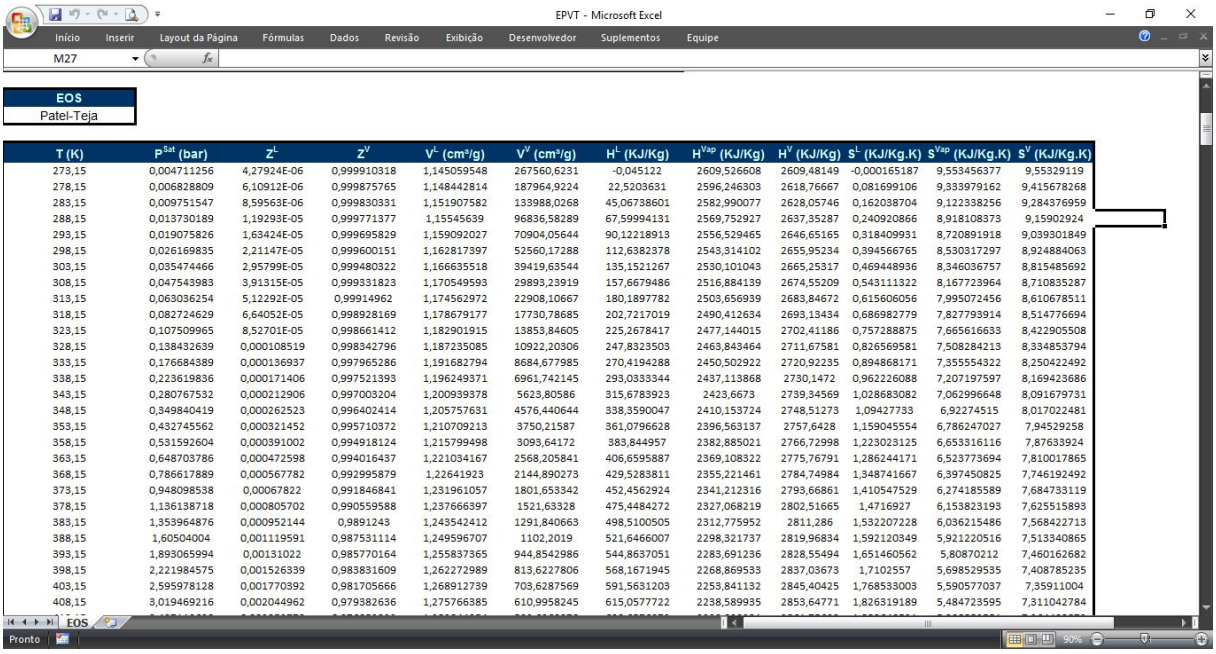


Fonte: o AUTOR

Ao clicar em “avançar” o programa inicia os cálculos.

Após os cálculos o programa fornece a saída de dados (Figura 44).

Figura 44 - Saída de dados para a confecção da tabela de saturação



EOS
Patel-Teja

T (K)	P^{Sat} (bar)	Z^L	Z^V	V^L (cm³/g)	V^V (cm³/g)	H^L (KJ/Kg)	H^{Vap} (KJ/Kg)	H^V (KJ/Kg)	S^L (KJ/Kg.K)	S^{Vap} (KJ/Kg.K)	S^V (KJ/Kg.K)
273,15	0,004711256	4,27924E-06	0,999910318	1,145059548	267560,6231	-0,045122	2609,526608	2609,48149	-0,000165187	9,553456377	9,55329119
278,15	0,006828809	6,10912E-06	0,999875765	1,148442814	187964,9224	22,5203631	2596,246303	2618,76667	0,081699106	9,333979162	9,415678268
283,15	0,009751547	8,59563E-06	0,999830331	1,151907582	133988,0268	45,06738601	2582,990077	2628,05746	0,162038704	9,122338256	9,284376959
288,15	0,013730189	1,19293E-05	0,999771377	1,15545639	96836,58289	67,59994131	2569,752927	2637,35287	0,240920866	8,918108373	9,15902924
293,15	0,019075826	1,63424E-05	0,999695829	1,159092027	70904,05644	90,12218913	2556,529465	2646,65165	0,318409931	8,720891918	9,039301849
298,15	0,026169835	2,21147E-05	0,999600151	1,162817397	52560,17288	112,6382378	2543,314102	2655,95234	0,394566765	8,530317297	8,924884063
303,15	0,035474466	2,95799E-05	0,999480322	1,166635518	39419,63544	135,1521267	2530,101043	2665,25317	0,469448936	8,346036757	8,815485692
308,15	0,047543983	3,91315E-05	0,999331823	1,170549593	29893,23919	157,6679486	2516,884139	2674,55209	0,543111322	8,167723964	8,710835287
313,15	0,063036254	5,12292E-05	0,99914962	1,174562972	22908,10667	180,1897782	2503,656939	2683,84672	0,615606056	7,995072456	8,610678511
318,15	0,082724629	6,64052E-05	0,998928169	1,178679177	17730,78685	202,7217019	2490,412634	2693,13434	0,686982779	7,827793914	8,514776694
323,15	0,107509965	8,52701E-05	0,998661412	1,182901915	13853,84605	225,2678417	2477,144015	2702,41186	0,757288875	7,665616633	8,422905508
328,15	0,138432639	0,000108519	0,998342796	1,187235085	10922,20306	247,8323503	2463,843464	2711,67581	0,826569581	7,508284213	8,334853794
333,15	0,176684389	0,000136937	0,997965286	1,191682794	8684,677985	270,4194288	2450,502922	2720,92235	0,894868171	7,355554322	8,250422492
338,15	0,223619836	0,000171406	0,997521393	1,196249371	6961,742145	293,0333344	2437,113868	2730,1472	0,962226088	7,207197597	8,169423686
343,15	0,280767532	0,000212906	0,997003204	1,200939378	5623,80586	315,6783923	2423,6673	2739,34569	1,028683082	7,062996648	8,091679731
348,15	0,349840419	0,000262523	0,996402414	1,205757631	4576,440644	338,3590047	2410,153724	2748,51273	1,09427733	6,92274515	8,017022481
353,15	0,432745562	0,000321452	0,995710372	1,210709213	3750,21587	361,0796628	2396,563137	2757,6428	1,159045554	6,786247027	7,94529258
358,15	0,531592604	0,000391002	0,994918124	1,215799498	3093,64172	383,844957	2382,885021	2766,72998	1,223023125	6,653316116	7,87633924
363,15	0,648703786	0,000472598	0,994016437	1,221034167	2568,205841	406,6595887	2369,108322	2775,76791	1,286244171	6,523773694	7,810017865
368,15	0,786617889	0,000567782	0,992995879	1,22641923	2144,890273	429,5283811	2355,221461	2784,74984	1,348741667	6,397450825	7,746192492
373,15	0,948098538	0,00067822	0,991846841	1,231961057	1801,653342	452,4562924	2341,212316	2793,66861	1,410547529	6,274185589	7,684733119
378,15	1,136138718	0,000805702	0,990559588	1,237666397	1521,63328	475,4484272	2327,068219	2802,51665	1,4716927	6,153823193	7,625515893
383,15	1,353964876	0,000952144	0,9891243	1,243542412	1291,840663	498,5100505	2312,775952	2811,286	1,532207228	6,036215486	7,568422713
388,15	1,60504004	0,001119591	0,987531114	1,249596707	1102,2019	521,6466007	2298,321737	2819,96834	1,592120349	5,921220516	7,513340865
393,15	1,893065994	0,00131022	0,985770164	1,255837365	944,8542986	544,8637051	2283,691236	2828,55494	1,651460562	5,80870212	7,460162682
398,15	2,221984575	0,001526339	0,983831609	1,262272989	813,6227806	568,1671945	2268,869533	2837,03673	1,7102557	5,698529535	7,408785235
403,15	2,595978128	0,001770392	0,981705666	1,268912739	703,6287569	591,5631203	2253,841132	2845,40425	1,768533003	5,590577037	7,359111004
408,15	3,019469216	0,002044962	0,979382636	1,275766385	610,9958245	615,0577722	2238,589935	2853,64771	1,826319189	5,484723595	7,311042784

Fonte: o AUTOR

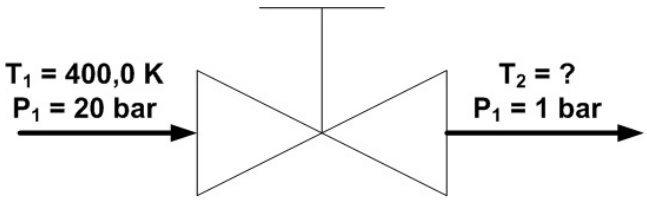
A saída de dados fornece as propriedades termofísicas utilizadas nos cálculos, a equação de estado escolhida pelo usuário, a tabela de saturação e o estado de referência.

A tabela de saturação gerada pelo aplicativo EPVT pode ser vista no Apêndice A.

7.1.6 Cálculo de válvulas

Nessa seção será demonstrada a realização de cálculos para uma válvula por onde escoa propano. A válvula está esquematizada na Figura 45. Será utilizada a equação de Patel-Teja. As propriedade termodinâmicas serão calculadas utilizando o estado de referência de gás ideal (H = 0 J/mol, S = 0 J/(mol.K), T_{ref} = 298,15 K e P_{ref} = 1 bar).

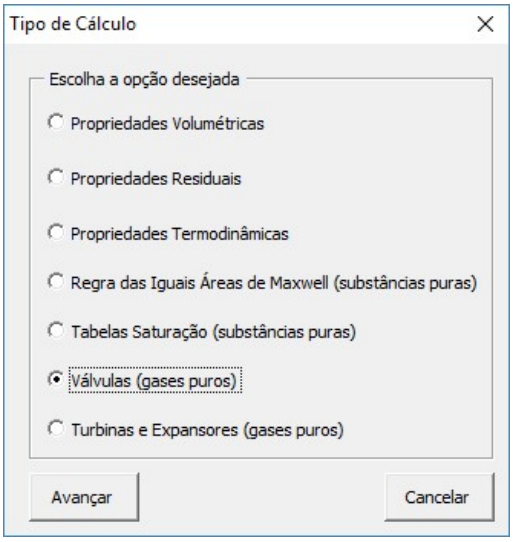
Figura 45 - Esquema da válvula



Fonte: o AUTOR

Para iniciar os cálculos deve-se clicar no botão “Iniciar/Limpar Tela” na tela inicial do aplicativo (Figura 14). Na janela para seleção do tipo de cálculo (Figura 46) deve-se escolher a opção referente ao módulo de válvulas.

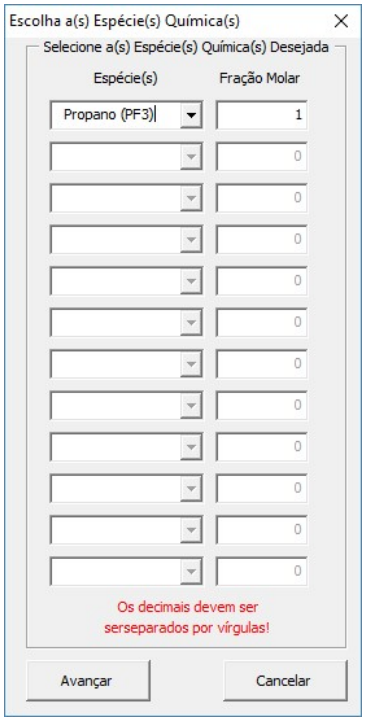
Figura 46 – Janela para seleção do tipo de cálculo



Fonte: o AUTOR

A próxima etapa consiste em especificar a espécie química (Figura 47). Nesse caso será utilizado o propano.

Figura 47 – Janela para seleção da espécie química



Fonte: o AUTOR

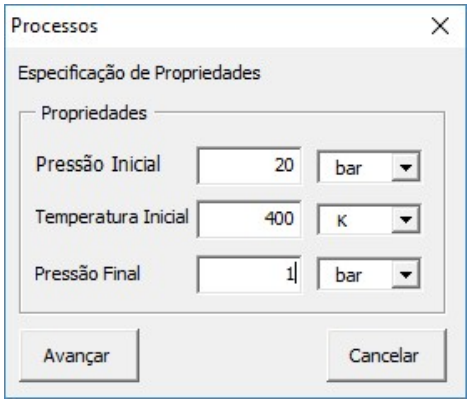
No próximo passo seleciona-se a equação (Figura 48) desejada.

Figura 48 – Janela para escolha da equação cúbica

Fonte: o AUTOR

Selecionada a equação cúbica prossegue-se com a especificação (Figura 49) das condições na entrada e na saída da válvula.

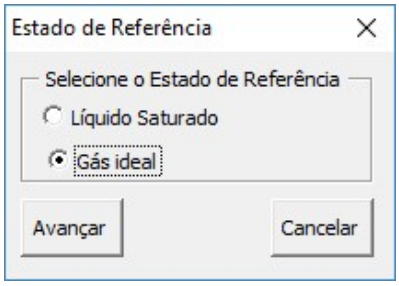
Figura 49 – Janela para especificação das condições na entrada e na saída da válvula



Fonte: o AUTOR

O próximo passo consiste em especificar o estado de referência (Figura 50) desejado.

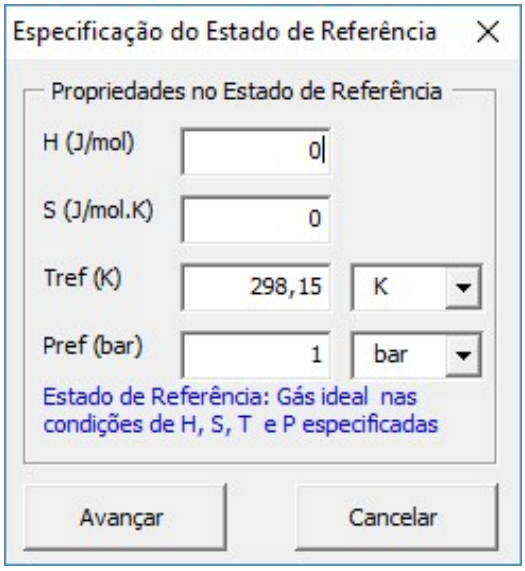
Figura 50 – Janela para escolha do estado de referência



Fonte: o AUTOR

Por fim, especificam-se as propriedades no estado de referência (Figura 51).

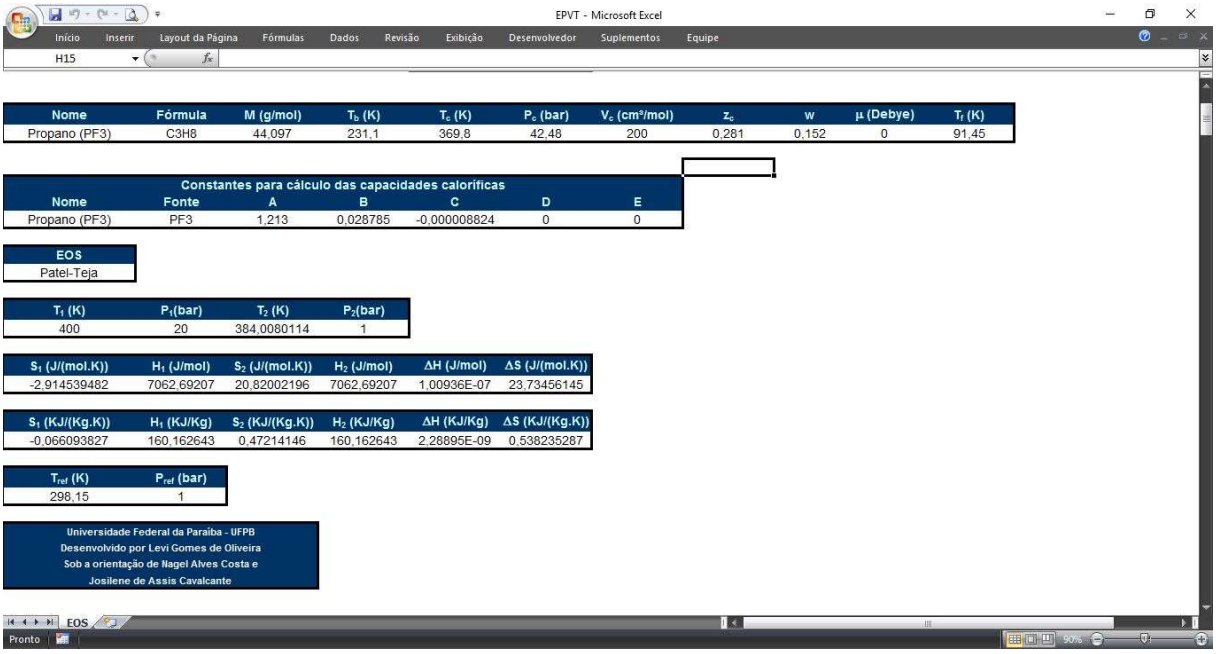
Figura 51 – Janela para especificação das propriedades no estado de referência



Fonte: o AUTOR

Os resultados dos cálculos podem ser vistos na Figura 52.

Figura 52 - Saída de dados para o cálculo de válvulas



Nome	Fórmula	M (g/mol)	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm³/mol)	z_c	w	μ (Debye)	T_f (K)
Propano (PF3)	C3H8	44,097	231,1	369,8	42,48	200	0,281	0,152	0	91,45

Constantes para cálculo das capacidades calorificas						
Nome	Fonte	A	B	C	D	E
Propano (PF3)	PF3	1,213	0,028785	-0,000008824	0	0

EOS
Patel-Teja

T_1 (K)	P_1(bar)	T_2 (K)	P_2(bar)
400	20	384,0080114	1

S_1 (J/(mol.K))	H_1 (J/mol)	S_2 (J/(mol.K))	H_2 (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/(mol.K))
-2,914539482	7062,69207	20,82002196	7062,69207	1,00936E-07	23,73456145

S_1 (KJ/(Kg.K))	H_1 (KJ/Kg)	S_2 (KJ/(Kg.K))	H_2 (KJ/Kg)	ΔH (KJ/Kg)	ΔS (KJ/(Kg.K))
-0,066093827	160,162643	0,47214146	160,162643	2,28895E-09	0,538235287

T_{ref} (K)	P_{ref} (bar)
298,15	1

Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Desenvolvido por Levi Gomes de Oliveira
Sob a orientação de Nagel Alves Costa e
Josilene de Assis Cavalcante

Fonte: o AUTOR

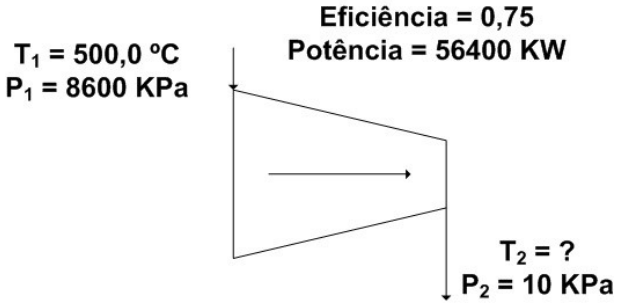
A saída de dados do módulo de válvulas fornece os dados necessários à especificação dos estados inicial e final. A temperatura calculada na saída da válvula foi de 384,008 K e a

variação de entropia no processo foi de 23,735 J/(mol.K). Smith et al. (2007) reportam uma temperatura de saída na válvula igual a 385,0 K e a variação de entropia de 23,80 J/(mol.K).

7.1.7 Cálculo de turbinas e expansores

A seguir serão ilustrados cálculos para uma turbina por onde escoa vapor. A turbina está esquematizada na Figura 53. Será utilizada a equação de Patel-Teja. As propriedades termodinâmicas serão calculadas utilizando estado de referência de líquido saturado (T_{ref} = 0,01 ºC).

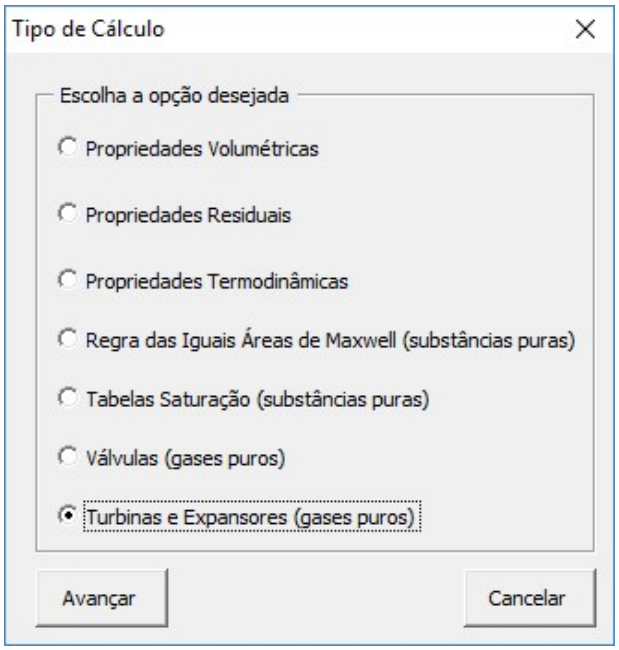
Figura 53 - Esquema da turbina



Fonte: o AUTOR

Para iniciar os cálculos deve-se clicar no botão "Iniciar/Limpar Tela" na tela inicial do aplicativo (Figura 14). Na janela para seleção do tipo de cálculo (Figura 54) deve-se escolher a opção referente ao módulo de turbinas e expansores.

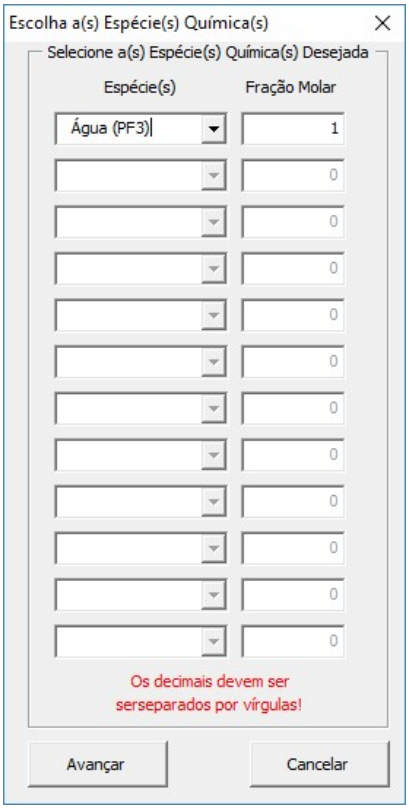
Figura 54 – Janela para seleção do tipo de cálculo



Fonte: o AUTOR

O passo seguinte consiste em escolher a espécie química (Figura 55).

Figura 55 – Janela para seleção da espécie química



Fonte: o AUTOR

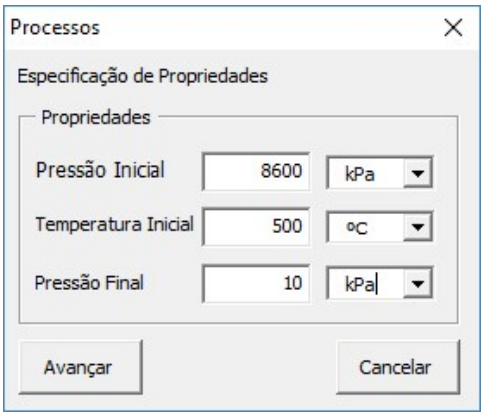
Após a seleção da espécie química seleciona-se a equação cúbica (Figura 56) de interesse.

Figura 56 – Janela para escolha da equação cúbica

Fonte: o AUTOR

Na próxima etapa são especificadas as propriedades (Figura 57) na entrada e na saída da turbina/expansor.

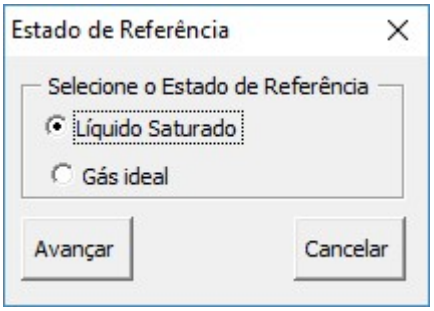
Figura 57 – Janela para especificação das condições na entrada e na saída da turbina



Fonte: o AUTOR

Após a especificação prossegue-se com a seleção do estado de referência (Figura 58) para o cálculo das propriedades termodinâmicas

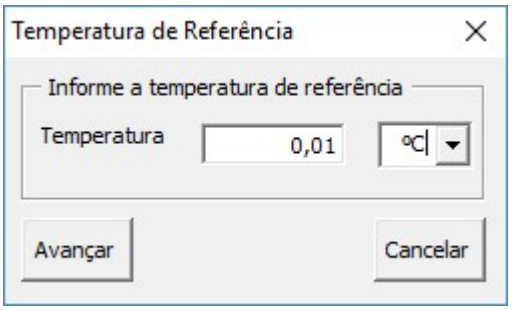
Figura 58 – Janela para escolha do estado de referência



Fonte: o AUTOR

Após a escolha do estado de referência deve-se especificar (Figura 59) as propriedades nesse estado.

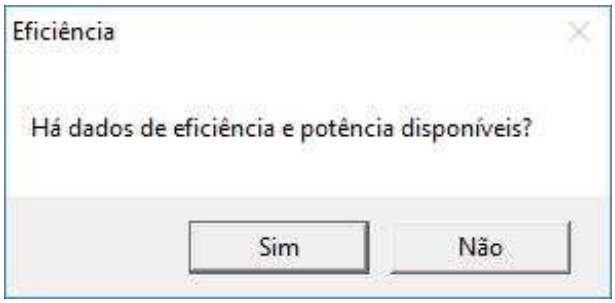
Figura 59 – Janela para especificação da temperatura de referência



Fonte: o AUTOR

Na etapa seguinte o aplicativo indaga ao usuário (Figura 60) se há dados de eficiência e potência disponíveis.

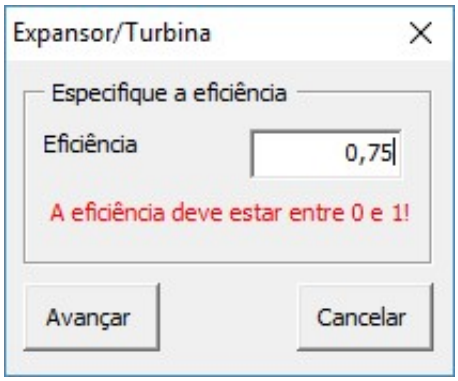
Figura 60 - Janela indagando sobre a existência de dados de eficiência e potência



Fonte: o AUTOR

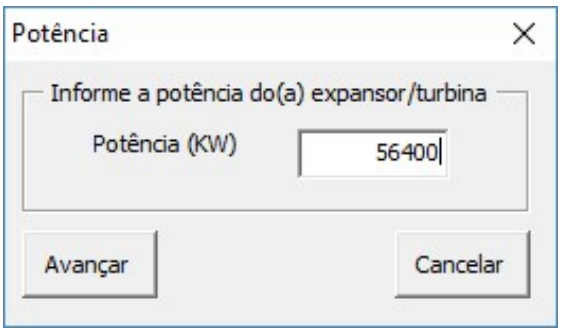
Caso existam dados de eficiência e potência disponíveis, o aplicativo exibe uma janela solicitando a entrada dos dados de eficiência (Figura 61) e uma janela solicitando a entrada dos dados de potência (Figura 62).

Figura 61 – Janela solicitando a especificação da eficiência



Fonte: o AUTOR

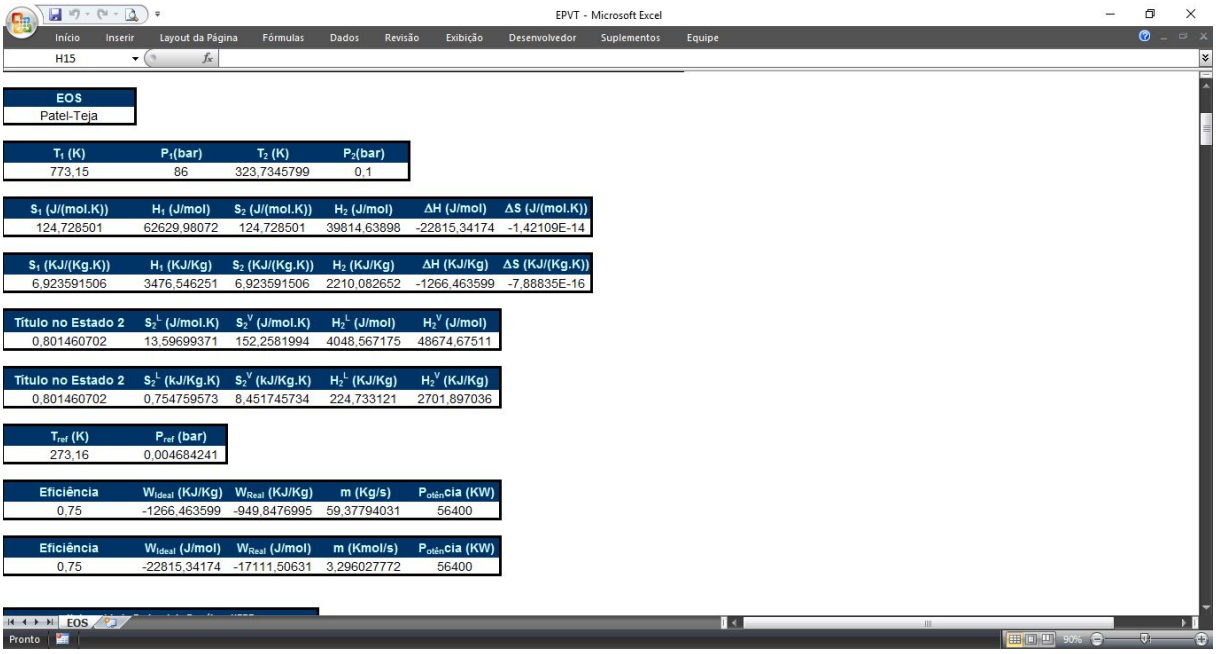
Figura 62 – Janela solicitando a especificação da potência da turbina/expansor



Fonte: o AUTOR

Por fim é exibida a saída de dados, conforme Figura 63.

Figura 63 - Saída de dados para o módulo de turbina/expansor



EOS
Patel-Teja

T_1 (K)	P_1(bar)	T_2 (K)	P_2(bar)
773,15	86	323,7345799	0,1

S_1 (J/(mol.K))	H_1 (J/mol)	S_2 (J/(mol.K))	H_2 (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/(mol.K))
124,728501	62629,98072	124,728501	39814,63898	-22815,34174	-1,42109E-14

S_1 (KJ/(Kg.K))	H_1 (KJ/Kg)	S_2 (KJ/(Kg.K))	H_2 (KJ/Kg)	ΔH (KJ/Kg)	ΔS (KJ/(Kg.K))
6,923591506	3476,546251	6,923591506	2210,082652	-1266,463599	-7,88835E-16

Título no Estado 2	S_2^L (J/mol.K)	S_2^V (J/mol.K)	H_2^L (J/mol)	H_2^V (J/mol)
0,801460702	13,59699371	152,2581994	4048,567175	48674,67511

Título no Estado 2	S_2^L (KJ/Kg.K)	S_2^V (KJ/Kg.K)	H_2^L (KJ/Kg)	H_2^V (KJ/Kg)
0,801460702	0,754759573	8,451745734	224,733121	2701,897036

T_{ref} (K)	P_{ref} (bar)
273,16	0,004684241

Eficiência	W_{ideal} (KJ/Kg)	W_{Real} (KJ/Kg)	m (Kg/s)	$P_{otência}$ (KW)
0,75	-1266,463599	-949,8476995	59,37794031	56400

Eficiência	W_{ideal} (J/mol)	W_{Real} (J/mol)	m (Kmol/s)	$P_{otência}$ (KW)
0,75	-22815,34174	-17111,50631	3,296027772	56400

Fonte: o AUTOR

A saída de dados do módulo de turbinas e expansores fornece os dados necessários para as caracterizações dos estados inicial e final. A temperatura da saída da turbina foi T_2 = 323,735 K. O trabalho real foi de W_{real} = -949,85 KJ/Kg. A vazão mássica de vapor foi de 59,377 Kg/s. Smith et al. (2007) reportam os seguintes valores: W_{real} = -955,6 KJ/Kg e vazão mássica de vapor igual a 59,02 Kg/s, deve-se observar que os valores reportados por Smith et al. (2007) foram obtidos através de tabelas de vapor especificas para a água.

7.2 Validação do aplicativo

A validação do aplicativo foi efetuada através da comparação de dados gerados por meio do aplicativo com valores reportados na literatura. A quantidade de dados disponíveis para comparação varia de equação para equação. Por exemplo, para as equações de Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson a quantidade de dados reportada é maior do que para a equação de Patel-Teja. Em função disso, para algumas equações houve mais dados.

Inicialmente, foi feita a validação comparando dados obtidos pelo aplicativo com dados reportados por Poling et al. (2001) para a estimativa de propriedades volumétricas do propano. Para os cálculos utilizaram-se as seguintes propriedades termofísicas: $\mathrm{M} = 44{,}094$ g/mol, $\mathrm{T}_c = 369{,}80$ K, $P_c = 42{,}5$ bar, $\omega = 0{,}153$.

Na Tabela 11 são observados os valores reportados e os valores calculados. V_G e V_L se referem aos volumes molares do vapor e do líquido, respectivamente, para o propano a uma temperatura de 300 K e pressão de 9,9742 bar. O símbolo V , por sua vez, refere-se ao volume molar do propano a uma temperatura de 300 K e pressão de 42,477 bar.

Tabela 11 - Dados volumétricos para o propano

	Valores Reportados (cm³/mol)			Valores Calculados (cm³/mol)		
Equação	V_G	V_L	V	V_G	V_L	V
vdW	2177	145,4	135,5	2176,735	145,424	135,533
RK	2085	101,4	97,3	2085,211	101,396	97,321
SRK	2065	98,5	95,1	2064,738	98,464	95,140
Wil	2061	98,0	94,8	2060,806	97,966	94,760
PR	2038	86,8	84,1	2038,617	86,762	84,122
PT	2049	91,4	88,5	2049,578	91,461	88,545

Fonte: o AUTOR

A partir da Tabela 11 é possível verificar a excelente concordância entre os valores reportados e os valores calculados através do aplicativo EPVT. Podem ocorrer pequenas variações entre os valores reportados e calculados decorrentes de diferenças nos valores das propriedades termofísicas utilizados para o cálculo.

Poling et al. (2001) também reportam valores de propriedades residuais para o propano nas fases vapor e líquida a uma temperatura de 300 K e pressão de 9,9742 bar. Nas Tabelas 12 e 13 são observados valores para o fator de compressibilidade (Z), entalpia residual adimensional (H^R/RT), entropia residual adimensional (S^R/R), energia livre de Helmholtz adimensional (A^R/RT) e o logaritmo natural do coeficiente de fugacidade $\ln(f/P)$.

Tabela 12 - Dados reportados e calculados para o propano (fase vapor)

	Valores Reportados				
Equação	Z	H^R / RT	S^R / R	A^R / RT	$\ln(f / P)$
vdW	0,8704	-0,3026	-0,1813	0,0083	-0,1213
RK	0,8338	-0,4665	-0,3124	0,0122	-0,1541
SRK	0,8256	-0,5090	-0,3482	0,0137	-0,1608
Wil	0,8240	-0,5074	-0,3454	0,0140	-0,1620
PR	0,8151	-0,5161	-0,3447	0,0135	-0,1714
PT	0,8195	-0,5124	-0,3455	0,0135	-0,1670
	Valores Calculados				
vdW	0,8704	-0,3025	-0,1812	0,0083	-0,1213
RK	0,8338	-0,4663	-0,3123	0,0121	-0,1540
SRK	0,8256	-0,5087	-0,3480	0,0137	-0,1607
Wil	0,8241	-0,5071	-0,3451	0,0140	-0,1620
PR	0,8152	-0,5158	-0,3445	0,0134	-0,1714
PT	0,8196	-0,5121	-0,3452	0,0135	-0,1669

Fonte: o AUTOR

Tabela 13 - Dados reportados e calculados para o propano (fase líquida)

Equação	Z	H^R / RT	S^R / R	A^R / RT	$\ln(f / P)$
			Valores Reportados		
vdW	0,0582	-3,5309	-3,8182	1,2291	0,2873
RK	0,0405	-5,8378	-5,7952	0,9168	-0,0427
SRK	0,0394	-6,4705	-6,3183	0,8084	-0,1522
Wil	0,0392	-6,4299	-6,2567	0,7877	-0,1731
PR	0,0347	-6,4337	-6,2620	0,7936	-0,1717
PT	0,0366	-6,4352	-6,2735	0,8017	-0,1617
			Valores Calculados		
vdW	0,0582	-3,5305	-3,8181	1,2294	0,2875
RK	0,0405	-5,8371	-5,7949	0,9172	-0,0422
SRK	0,0394	-6,4673	-6,3158	0,8092	-0,1514
Wil	0,0392	-6,4269	-6,2545	0,7884	-0,1724
PR	0,0347	-6,4304	-6,2596	0,7944	-0,1709
PT	0,0366	-6,4319	-6,2710	0,8025	-0,1609

Fonte: o AUTOR

Observando as Tabelas 12 e 13 é possível notar que existem pequenas diferenças nos dados, porém como já afirmado anteriormente essas diferenças se devem aos valores das propriedades termofísicas utilizados nos cálculos. Apesar das pequenas diferenças, pode-se dizer que a concordância entre os valores é adequada.

Redlich e Kwong (1949) fornecem tabelas com valores de propriedades volumétricas para diversas substâncias e misturas. Na Tabela 14 é possível observar os valores reportados e os valores calculados através do aplicativo para diversas substâncias. As propriedades termofísicas utilizadas para realizar as estimativas mostradas na Tabela 14, podem ser vistas na Tabela 15.

Tabela 14 - Propriedades volumétricas reportadas e calculadas através da equação de Redlich-Kwong

Substância	T(K)	P(atm)	$Z_{\text{Reportado}}$	$Z_{\text{Calculado}}$
H_2	273,15	2542	3,067	3,059
H_2	423,15	2970	2,564	2,558
H_2	672,45	300	1,098	1,096
N_2	273,15	1000	1,977	1,967
N_2	672,45	1000	1,416	1,419
O_2	273,15	1000	1,664	1,667
O_2	472,65	900	1,362	1,355
CO_2	310,95	680,5	1,168	1,169
CO_2	510,95	680,5	0,878	1,094
CH_4	310,95	680,5	1,415	1,422
CH_4	510,95	680,5	1,289	1,293
C_2H_6	310,95	61,24	0,292	0,290

C_2H_6	510,95	680,5	1,353	1,363
C_2H_4	423,15	2473	3,584	3,627
C_3H_8	377,55	40,84	0,584	0,555
C_3H_8	373,15	45	0,430	0,298
C_3H_8	548,15	130	0,787	0,787
n-C_4H_{10}	410,95	680,5	2,187	2,109
n-C_4H_{10}	510,95	680,5	1,913	1,853
i- C_4H_{10}	410,95	34,02	0,269	0,535
i- C_4H_{10}	510,95	340,2	1,094	1,115

Fonte: o AUTOR

Tabela 15 - Propriedades termofísicas de diversas substâncias

Substância	M (g/mol)	T_c(K)	P_c(atm)	ω
H_2	2,016	33,20	12,8	-0,220
N_2	28,013	126,20	33,9	0,039
O_2	31,999	154,60	50,4	0,025
CO_2	44,010	304,10	73,8	0,239
CH_4	16,043	190,40	46	0,011
C_2H_6	30,070	305,40	48,8	0,099
C_2H_4	28,054	282,40	50,4	0,089
C_3H_8	44,094	369,80	42,5	0,153
n-C_4H_{10}	58,124	425,20	38	0,199
i- C_4H_{10}	58,124	408,20	36,5	0,183

Fonte: o AUTOR

Observando a Tabela 14 é possível verificar que para algumas substâncias, como CO_2, C_3H_8 e i-C_4H_{10}, em alguns pontos ocorreram desvios consideráveis. É o caso, por exemplo, do CO_2 na temperatura de 510,95 K e pressão de 680,5 atm. Os valores reportados e calculados apresentam diferenças significativas. Tendo em vista que a concordância geral dos dados da tabela é boa e que as rotinas de cálculo apresentaram resultados adequados para as outras substâncias, acredita-se que possa haver alguma inconsistência para o dado reportado. É interessante observar que para o CO_2 na temperatura 310,95 K e pressão de 680,5 atm a concordância é excelente.

Na Tabela 16 é possível observar os valores reportados por Redlich e Kwong (1949) e os valores calculados através do aplicativo EPVT para algumas misturas. As propriedades termofísicas utilizadas nos cálculos ilustrados na Tabela 16 são as mesmas reportadas na Tabela 15.

Tabela 16 - Propriedades volumétricas reportadas e calculadas através da equação de Redlich-Kwong para misturas

Mistura	Fração Molar	T(K)	P(atm)	$Z_{Reportado}$	$Z_{Calculado}$
CH_4 e C_2H_6	0,4006	323,15	60,0	0,780	0,757
CH4 e i-C_4H_{10}	0,4681	410,95	170,1	0,714	0,717
CH_4 e CO_2	0,4055	310,95	51,0	0,613	0,830

Fonte: o AUTOR

A concordância geral dos dados apresentados na Tabela 16 é satisfatória. A maior diferença ocorreu para a mistura contendo metano e dióxido de carbono.

Peng e Robinson (1976) reportam valores de propriedades volumétricas estimadas através das equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson para uma mistura binária de n-butano e dióxido de carbono em três composições diferentes. Os valores reportados e calculados podem ser vistos nas Tabelas 17, 18 e 19.

Tabela 17 - Valores reportados e calculados para uma mistura de n-butano (90 % molar) e dióxido de carbono (10% molar)

		Reportado		Calculado	
T(K)	P(psia)	SRK	PR	SRK	PR
310,93	600	0,170	0,151	0,169	0,150
310,93	1000	0,279	0,248	0,278	0,246
310,93	2000	0,542	0,482	0,539	0,479
310,93	3000	0,793	0,707	0,790	0,704
310,93	4000	1,037	0,926	1,034	0,922
410,93	1000	0,320	0,289	0,314	0,283
410,93	2000	0,536	0,482	0,531	0,477
410,93	3000	0,740	0,665	0,735	0,660
410,93	4000	0,934	0,840	0,930	0,835
510,93	600	0,830	0,804	0,826	0,801
510,93	1000	0,730	0,696	0,723	0,688
510,93	2000	0,690	0,643	0,683	0,635
510,93	3000	0,808	0,744	0,802	0,737
510,93	4000	0,950	0,869	0,945	0,863

Fonte: o AUTOR

Tabela 18 - Valores reportados e calculados para uma mistura de n-butano (50 % molar) e dióxido de carbono (50% molar)

		Reportado		Calculado	
T(K)	P(psia)	SRK	PR	SRK	PR
310,93	1000	0,242	0,215	0,231	0,205
310,93	2000	0,452	0,404	0,438	0,390
310,93	3000	0,649	0,580	0,633	0,565

310,93	4000	0,838	0,750	0,821	0,734
410,93	600	0,804	0,782	0,782	0,759
410,93	1000	0,665	0,638	0,615	0,587
410,93	2000	0,584	0,545	0,544	0,503
410,93	3000	0,702	0,645	0,673	0,615
410,93	4000	0,838	0,765	0,812	0,739
510,93	600	0,928	0,910	0,920	0,901
510,93	1000	0,889	0,862	0,875	0,848
510,93	2000	0,843	0,803	0,819	0,778
510,93	3000	0,871	0,822	0,846	0,795
510,93	4000	0,942	0,881	0,918	0,855

Fonte: o AUTOR

Tabela 19 - Valores reportados e calculados para uma mistura de n-butano (10 % molar) e dióxido de carbono (90% molar)

		Reportado		Calculado	
T(K)	P(psia)	SRK	PR	SRK	PR
310,93	600	0,743	0,722	0,721	0,700
310,93	2000	0,374	0,339	0,356	0,320
310,93	3000	0,505	0,455	0,488	0,438
310,93	4000	0,631	0,568	0,615	0,553
410,93	600	0,924	0,908	0,919	0,903
410,93	1000	0,876	0,852	0,867	0,843
410,93	2000	0,786	0,750	0,767	0,731
410,93	3000	0,766	0,722	0,743	0,699
410,93	4000	0,801	0,749	0,780	0,728
510,93	600	0,976	0,965	0,975	0,963
510,93	1000	0,964	0,946	0,961	0,942
510,93	2000	0,947	0,915	0,940	0,908
510,93	3000	0,949	0,908	0,940	0,899
510,93	4000	0,969	0,921	0,959	0,911

Fonte: o AUTOR

A concordância entre os dados é muito boa, com pequenos desvios provavelmente relacionados às propriedades termofísicas utilizadas nos cálculos.

Nas Tabelas 20, 21 e 22 podem ser vistos dados volumétricos para diversas substâncias estimados através das equações de Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Esses dados foram reportados por Smith et al. (2007). As constantes termofísicas utilizadas nos cálculos podem ser vistas na Tabela 23.

Tabela 20 - Dados volumétricos reportados e calculados para a equação de Redlich-Kwong

			Reportado		Calculado	
Substância	P(bar)	T(K)	V_G(cm³/mol)	V_L(cm³/mol)	V_G(cm³/mol)	V_L(cm³/mol)
C_4H_{10}	9,4573	350	2555,0	133,3	2555,4	133,3
C_4H_{10}	15,41	373,15	1516,2	148,9	1516,2	148,9
C_4H_{10}	18,66	383,15	1216,1	158,3	1216,0	158,3
C_4H_{10}	22,38	393,15	971,1	170,4	971,6	170,4
C_4H_{10}	26,59	403,15	768,8	187,1	768,7	187,1
C_3H_8	13,71	313,15	1499,2	108,1	1499,1	108,1
C_3H_8	17,16	323,15	1174,7	114,5	1174,7	114,5
C_3H_8	21,22	333,15	920,3	122,7	920,2	122,6
C_3H_8	25,94	343,15	717,0	133,6	716,9	133,5
i-C_4H_{10}	16,54	363,15	1330,1	153,7	1330,3	153,2
i-C_4H_{10}	20,03	373,15	1057,8	164,8	1057,9	164,2
i-C_4H_{10}	24,01	383,15	835,1	179,9	835,3	179,1
i-C_4H_{10}	28,53	393,15	645,8	202,8	645,8	201,4
SO_2	18,66	353,15	1318,7	64,4	1318,8	64,6
SO_2	23,31	363,15	1046,6	67,4	1046,6	67,5
SO_2	28,74	373,15	835,6	70,8	835,7	70,8
SO_2	35,01	383,15	669,5	74,8	669,6	74,8

Fonte: o AUTOR

Tabela 21 - Dados volumétricos reportados e calculados para a equação de Soave-Redlich-Kwong

			Reportado		Calculado	
Substância	P(bar)	T(K)	V_G(cm³/mol)	V_L(cm³/mol)	V_G(cm³/mol)	V_L(cm³/mol)
C_4H_{10}	9,4573	350	2520,0	127,8	2520,3	127,8
C_4H_{10}	15,41	373,15	1487,1	142,1	1487,1	142,1
C_4H_{10}	18,66	383,15	1189,9	150,7	1189,5	150,7
C_4H_{10}	22,38	393,15	947,8	161,8	947,7	161,8
C_4H_{10}	26,59	403,15	747,8	177,1	747,7	177,1
C_3H_8	13,71	313,15	1480,7	104,7	1480,6	104,7
C_3H_8	17,16	323,15	1157,8	110,6	1157,7	110,6
C_3H_8	21,22	333,15	904,9	118,2	904,8	118,2
C_3H_8	25,94	343,15	703,3	128,5	703,1	128,4
i-C_4H_{10}	16,54	363,15	1305,3	146,7	1304,4	146,9
i-C_4H_{10}	20,03	373,15	1035,2	156,9	1034,5	157,2
i-C_4H_{10}	24,01	383,15	815,1	170,7	814,5	171,2
i-C_4H_{10}	28,53	393,15	628,5	191,3	628,5	191,3
SO_2	18,66	353,15	1296,8	61,4	1295,7	61,3
SO_2	23,31	363,15	1026,3	63,9	1025,3	63,8
SO_2	28,74	373,15	817,0	66,9	816,1	66,7
SO_2	35,01	383,15	652,5	70,5	651,6	70,4

Fonte: o AUTOR

Tabela 22 - Dados volumétricos reportados e calculados para a equação de Peng-Robinson

			Reportado		Calculado	
Substância	P(bar)	T(K)	V_G(cm³/mol)	V_L(cm³/mol)	V_G(cm³/mol)	V_L(cm³/mol)
C_4H_{10}	9,4573	350	2486,0	112,6	2486,4	112,6
C_4H_{10}	15,41	373,15	1453,5	125,2	1453,5	125,3
C_4H_{10}	18,66	383,15	1156,3	132,9	1156,3	133,0
C_4H_{10}	22,38	393,15	915,0	143,0	915,0	143,0

C_4H_{10}	26,59	403,15	715,8	157,1	715,7	157,1
C_3H_8	13,71	313,15	1454,5	92,2	1454,5	92,2
C_3H_8	17,16	323,15	1131,8	97,6	1131,7	97,6
C_3H_8	21,22	333,15	879,2	104,4	879,1	104,4
C_3H_8	25,94	343,15	678,1	113,7	677,9	113,7
i-C_4H_{10}	16,54	363,15	1271,9	129,4	1271,0	129,6
i-C_4H_{10}	20,03	373,15	1002,3	138,6	1001,5	138,9
i-C_4H_{10}	24,01	383,15	782,8	151,2	782,2	151,7
i-C_4H_{10}	28,53	393,15	597,3	170,2	597,0	171,1
SO_2	18,66	353,15	1280,2	54,1	1279,1	54,0
SO_2	23,31	363,15	1009,7	56,3	1008,7	56,2
SO_2	28,74	373,15	800,5	58,9	799,5	58,8
SO_2	35,01	383,15	636,1	62,2	635,2	62,0

Fonte: o AUTOR

Tabela 23 - Propriedades termofísicas de diversas substâncias

Substância	M (g/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	ω
C_4H_{10}	58,124	425,20	38,0	0,199
Ar	39,948	150,80	48,7	0,001
C_6H_6	78,114	562,20	48,9	0,212
CO_2	44,010	304,10	73,8	0,239
CO	28,010	132,90	35,0	0,066
CCl_4	153,823	556,40	45,6	0,193
C_2H_4	28,054	282,40	50,4	0,089
N_2	28,013	126,20	33,9	0,039
C_8H_{18}	114,232	568,80	24,9	0,398
C_3H_8	44,094	369,80	42,5	0,153
C_3H_6	42,081	364,90	46,0	0,144
i- C_4H_{10}	58,124	408,20	36,5	0,183
SO_2	64,063	430,80	78,8	0,256

Fonte: o AUTOR

É possível perceber que os valores mostrados nas Tabelas 20, 21 e 22 apresentaram excelente concordância. Os pequenos desvios observados são decorrentes de diferenças nos valores das propriedades termofísicas utilizadas nesse trabalho e as utilizadas Smith et al. (2007).

Smith et al. (2007) também reportam diversos dados de propriedades residuais estimadas através das equações de Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Os dados reportados e calculados podem ser vistos nas Tabelas 24, 25 e 26. As propriedades termofísicas utilizadas para os cálculos são as mesmas ilustradas na Tabela 23.

Tabela 24 - Valores reportados e calculados para o fator de compressibilidade

			Z Reportado			Z Calculado		
Substância	P(bar)	T(K)	RK	SRK	PR	RK	SRK	PR
C_4H_{10}	50,0	500,0	0,685	0,7222	0,6851	0,6851	0,7223	0,6908
Ar	75,0	175,0	0,605	0,606	0,6054	0,6054	0,6069	0,5727
C_6H_6	30,0	575,0	0,772	0,774	0,7716	0,7716	0,7745	0,7536

CO_2	60,0	325,0	0,729	0,741	0,7288	0,7288	0,7411	0,7161
CO	60,0	175,0	0,750	0,768	0,7502	0,7502	0,7669	0,7316
CCl_4	35,0	575,0	0,709	0,715	0,7090	0,7090	0,7147	0,6899
C_2H_4	35,0	300,0	0,771	0,774	0,7711	0,7711	0,7744	0,7520
N_2	50,0	150,0	0,663	0,673	0,6627	0,6627	0,6730	0,6392
C_8H_{18}	15,0	575,0	0,766	0,769	0,7658	0,7658	0,7685	0,7478
C_3H_8	25,0	375,0	0,775	0,776	0,7749	0,7749	0,7761	0,7558
C_3H_6	75,0	475,0	0,750	0,787	0,7490	0,7490	0,7867	0,7530

Fonte: o AUTOR

Tabela 25 - Valores reportados e calculados para a entalpia molar

			H^R(J/mol) Reportado			H^R(J/mol) Calculado		
Substância	P(bar)	T(K)	RK	SRK	PR	RK	SRK	PR
C_4H_{10}	50,0	500,0	-4505,0	-4824,0	-4988,0	-4503,92	-4822,53	-4986,06
Ar	75,0	175,0	-2068,0	-2099,0	-2146,0	-2065,45	-2096,30	-2143,28
C_6H_6	30,0	575,0	-3319,0	-3751,0	-3861,0	-3318,10	-3749,84	-3860,47
CO_2	60,0	325,0	-2300,0	-2585,0	-2665,0	-2301,30	-2587,52	-2667,64
CO	60,0	175,0	-1362,0	-1406,0	-1468,0	-1362,38	-1405,66	-1467,41
CCl_4	35,0	575,0	-4316,0	-4816,0	-4980,0	-4317,42	-4816,96	-4951,01
C_2H_4	35,0	300,0	-1764,0	-1857,0	-1917,0	-1764,97	-1857,95	-1917,71
N_2	50,0	150,0	-1488,0	-1527,0	-1573,0	-1489,25	-1528,12	-1573,86
C_8H_{18}	15,0	575,0	-3390,0	-4244,0	-4357,0	-3389,92	-4242,62	-4354,90
C_3H_8	25,0	375,0	-2122,0	-2323,0	-2390,0	-2122,65	-2323,42	-2390,79
C_3H_6	75,0	475,0	-3623,0	-3776,0	-3947,0	-3653,92	-3806,05	-3977,82

Fonte: o AUTOR

Tabela 26 - Valores reportados e calculados para a entropia molar

			S^R(J/(mol.K)) Reportado			S^R(J/(mol.K)) Calculado		
Substância	$P(bar)$	$T(K)$	RK	SRK	PR	RK	SRK	PR
C_4H_{10}	50,0	500,0	-6,546	-7,413	-7,426	-6,5438	-7,4098	-7,4230
Ar	75,0	175,0	-8,767	-8,947	-8,846	-8,7537	-8,9378	-8,8370
C_6H_6	30,0	575,0	-4,026	-4,795	-4,804	-4,0255	-4,7945	-4,8035
CO_2	60,0	325,0	-5,024	-5,974	-5,993	-5,0276	-5,9818	-6,0005
CO	60,0	175,0	-5,648	-6,020	-6,016	-5,6491	-6,0145	-6,0091
CCl_4	35,0	575,0	-5,346	-6,246	-6,256	-5,3469	-6,2478	-6,2569
C_2H_4	35,0	300,0	-4,120	-4,451	-4,452	-4,1217	-4,4526	-4,4527
N_2	50,0	150,0	-7,257	-7,581	-7,539	-7,2636	-7,5842	-7,5408
C_8H_{18}	15,0	575,0	-4,115	-5,618	-5,631	-4,1149	-5,6148	-5,6274
C_3H_8	25,0	375,0	-3,939	-4,482	-4,484	-3,9409	-4,4839	-4,4853
C_3H_6	75,0	475,0	-5,523	-6,103	-6,126	-5,5726	-6,1596	-6,1818

Fonte: o AUTOR

Observando as Tabelas 24, 25 e 26 percebe-se a excelente concordância entre os dados reportados e calculados.

Diante do exposto pode-se afirmar que o aplicativo EPVT se mostra confiável, podendo ser utilizado para finalidades educacionais e industriais.

7.3 Desempenho das Equações Cúbicas

O desempenho das equações cúbicas foi avaliado em duas situações diferentes: na estimativa de propriedades volumétricas de misturas de gás natural e na confecção de tabelas de saturação para diversas substâncias. A seguir são apresentados os resultados obtidos nessas duas situações.

7.3.1 Estimativa de propriedades volumétricas de misturas de gás natural

As seis equações cúbicas abordadas nesse trabalho foram utilizadas para a realização de estimativas de propriedades volumétricas de misturas de gás natural.

Os dados utilizados para a avaliação de desempenho das equações são dados experimentais de cinco mistura diferentes reportados por Hwang et al. (1997) e Magee et al. (1997). As cinco misturas estudadas foram codificadas com os nomes M1, M2, M3, M4 e M5 e suas composições molares podem ser vistas na Tabela 27.

Tabela 27 - Composições molares das misturas estudadas

Espécies	M1	M2	M3	M4	M5
CH_4	0,81299	0,81203	0,85898	0,96580	0,90644
C_2H_6	0,03294	0,04306	0,08499	0,01815	0,04553
C_3H_8	0,00637	0,00894	0,02296	0,00405	0,00833
i-C_4H_{10}	0,00101	0,00148	0,00351	0,00099	0,00100
n-C_4H_{10}	0,00100	0,00155	0,00347	0,00102	0,00156
i-C_5H_{12}	0,00000	0,00000	0,00051	0,00047	0,00030
n-C_5H_{12}	0,00000	0,00000	0,00053	0,00032	0,00045
C_6H_{14}	0,00000	0,00000	0,00000	0,00063	0,00040
N_2	0,13575	0,05703	0,01007	0,00269	0,03134
CO_2	0,00994	0,07592	0,01498	0,00589	0,00466

Fonte: o AUTOR

Todos os cálculos foram realizados utilizando o aplicativo EPVT e seu banco de dados interno. As propriedades termofísicas das espécies que compõem a mistura podem ser vistas na Tabela 28.

Tabela 28 - Propriedades termofísicas dos componentes da mistura

Espécies	M (g/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	ω
CH_4	16,043	190,40	46,0	0,011
C_2H_6	30,070	305,40	48,8	0,099
C_3H_8	44,094	369,80	42,5	0,153
i-C_4H_{10}	58,124	408,20	36,5	0,183
n-C_4H_{10}	58,124	425,20	38,0	0,199
i-C_5H_{12}	72,151	460,40	33,9	0,227
n-C_5H_{12}	72,151	469,70	33,7	0,251
C_6H_{14}	86,178	507,50	30,1	0,299
N_2	28,014	126,20	33,98	0,037
CO_2	44,010	304,10	73,8	0,239

Fonte: o AUTOR

As faixas de temperatura e pressão avaliadas e o número de pontos, *N*, podem ser vistos na Tabela 29.

Tabela 29 - Faixas de temperatura e pressão avaliadas

Mistura	Referência	Faixa de T (K)	Faixa de P (bar)	*N*
M1	Hwang et al. (1997)	250 a 325	1,8309 a 104,0692	78
M1	Magee et al. (1997)	225 a 350	19,6608 a 346,492	66
M2	Hwang et al. (1997)	250 a 325	1,8557 a 112,067	85
M2	Magee et al. (1997)	225 a 350	17,0697 a 331,321	71
M3	Hwang et al. (1997)	275 a 325	1,8465 a 102,3078	61
M3	Magee et al. (1997)	225 a 350	19,2524 a 329,5028	65
M4	Hwang et al. (1997)	250 a 325	1,9039 a 102,8502	77
M4	Magee et al. (1997)	225 a 350	19,5274 a 342,7193	66
M5	Hwang et al. (1997)	250 a 325	1,8828 a 95,5633	78
M5	Magee et al. (1997)	225 a 350	19,4339 a 345,2185	67
			Total de Pontos	714

Fonte: o AUTOR

O desempenho das equações foi avaliado através da Equação 7.1.

$$E(\%) = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{\rho_i^{Exp} - \rho_i^{Calc}}{\rho_i^{Exp}}\right| \tag{7.1}$$

Onde: ρ_i^{Exp} é a densidade molar experimental (mol/m³), ρ_i^{Calc} é a densidade molar estimada através do aplicativo (mol/m³) e *N* o número de pontos.

Algumas inconsistências foram verificadas nos dados reportados por Hwanget al. (1997) e Magee et al. (1997). Os autores reportam em seus artigos valores de temperatura, pressão, densidade molar e fator de compressibilidade, porém alguns dados reportados não obedecem à equação de estado dos gases reais, $P = \rho ZRT$. Possivelmente isto ocorreu, devido a erros de digitação. As inconsistências encontradas estão reportadas na Tabela 30.

Tabela 30 - Inconsistências encontradas

Referência	Mistura	P (bar)	T (K)	Z	$\rho_{Reportado}$ (mol/m³)	ρ (mol/m³)
Hwang et al. (1997)	M1	2,7700	324,986	0,99675	105,848	102,848
Hwang et al. (1997)	M4	11,7280	324,988	0,98443	442,890	440,901
Magee et al. (1997)	M5	22,8567	349,981	0,97220	998,800	807,950

Fonte: o AUTOR

Na Tabela 31 é possível observar a avaliação de desempenho da equação de van der Waals aplicada a misturas de gás natural.

Tabela 31 - Avaliação de desempenho da equação de van der Waals para misturas de gás natural

Mistura	Referência	$E(\%)$
M1	Hwang et al. (1997)	1,16979
M1	Magee et al. (1997)	4,20936
M2	Hwang et al. (1997)	1,33728
M2	Magee et al. (1997)	4,71076
M3	Hwang et al. (1997)	0,90282
M3	Magee et al. (1997)	5,18527
M4	Hwang et al. (1997)	0,91177
M4	Magee et al. (1997)	4,58252
M5	Hwang et al. (1997)	0,82174
M5	Magee et al. (1997)	4,77638
		Média
		2,86077

Fonte: o AUTOR

O erro relativo médio percentual foi de 2,86077 %, um valor muito bom tendo em vista que se trata da primeira equação cúbica publicada. Os maiores desvios ocorrem para os dados reportados por Magee et al. (1997), tais dados abarcam faixas de temperatura e pressão mais amplas que os dados reportados por Hwang et al. (1997).

Na Tabela 32 é possível observar a avaliação de desempenho da equação de Redlich-Kwong aplicada a misturas de gás natural.

Tabela 32 - Avaliação de desempenho da equação de Redlich-Kwong para misturas de gás natural

Mistura	Referência	$E(\%)$
M1	Hwang et al. (1997)	0,29083
M1	Magee et al. (1997)	0,80400
M2	Hwang et al. (1997)	0,39289
M2	Magee et al. (1997)	1,06829
M3	Hwang et al. (1997)	0,20070
M3	Magee et al. (1997)	1,58454
M4	Hwang et al. (1997)	0,15725
M4	Magee et al. (1997)	1,54202
M5	Hwang et al. (1997)	0,15253
M5	Magee et al. (1997)	1,65021
		Média
		0,78433

Fonte: o AUTOR

O erro relativo médio percentual foi de 0,78433 %. A equação de Redlich-Kwong forneceu bons resultados para as misturas estudadas.

Na Tabela 33 é possível observar a avaliação de desempenho da equação de Soave-Redlich-Kwong aplicada a misturas de gás natural.

Tabela 33 - Avaliação de desempenho da equação de Soave-Redlich-Kwong para misturas de gás natural

Mistura	Referência	$E(\%)$
M1	Hwang et al. (1997)	0,26546
M1	Magee et al. (1997)	1,95155
M2	Hwang et al. (1997)	0,20100
M2	Magee et al. (1997)	1,60459
M3	Hwang et al. (1997)	0,21285
M3	Magee et al. (1997)	2,50442
M4	Hwang et al. (1997)	0,22923
M4	Magee et al. (1997)	2,64102
M5	Hwang et al. (1997)	0,20707
M5	Magee et al. (1997)	2,80007
		Média
		1,26173

Fonte: o AUTOR

A equação de Soave-Redlich-Kwong forneceu boas estimativas para as misturas avaliadas, apresentando um erro relativo médio percentual de 1,26173.

Na Tabela 34 é possível observar a avaliação de desempenho da equação de Wilson.

Tabela 34 - Avaliação de desempenho da equação de Wilson para misturas de gás natural

Mistura	Referência	$E(\%)$
M1	Hwang et al. (1997)	1,63927
M1	Magee et al. (1997)	7,56240
M2	Hwang et al. (1997)	1,50140
M2	Magee et al. (1997)	6,24291
M3	Hwang et al. (1997)	1,38100
M3	Magee et al. (1997)	7,31356
M4	Hwang et al. (1997)	1,19978
M4	Magee et al. (1997)	7,14997
M5	Hwang et al. (1997)	1,24019
M5	Magee et al. (1997)	7,44048
		Média
		4,26710

Fonte: o AUTOR

Sobre os dados reportados para a equação de Wilson é necessário fazer uma observação. Magee et al. (1997) reportam valores de uma faixa de temperatura que vai até 350

K. Os dados para os quais a temperatura era de 350 K não foram utilizados, pois a equação não era aplicável em função da presença de nitrogênio na mistura. Aplicando esses dados a equação de Wilson obtinha-se um parâmetro α negativo, o que impedia a realização dos cálculos. Os demais dados foram mantidos e utilizados. O erro relativo médio percentual para a equação de Wilson foi de 4,26710 %.

Na Tabela 35 é possível observar a avaliação de desempenho da equação de Peng-Robinson.

Tabela 35 - Avaliação de desempenho da equação de Peng-Robinson para misturas de gás natural

Mistura	Referência	$E(\%)$
M1	Hwang et al. (1997)	1,14352
M1	Magee et al. (1997)	2,92760
M2	Hwang et al. (1997)	1,56605
M2	Magee et al. (1997)	3,82077
M3	Hwang et al. (1997)	1,15497
M3	Magee et al. (1997)	2,77575
M4	Hwang et al. (1997)	1,08523
M4	Magee et al. (1997)	2,38511
M5	Hwang et al. (1997)	1,08328
M5	Magee et al. (1997)	2,83439
		Média
		2,07767

Fonte: o AUTOR

O erro relativo médio percentual para a equação de Peng-Robinson foi de 2,07767 %.

Na Tabela 36 é possível observar a avaliação de desempenho da equação de Patel-Teja.

Tabela 36 - Avaliação de desempenho da equação de Patel-Teja para misturas de gás natural

Mistura	Referência	$E(\%)$
M1	Hwang et al. (1997)	0,21254
M1	Magee et al. (1997)	0,98078
M2	Hwang et al. (1997)	0,41196
M2	Magee et al. (1997)	0,93128
M3	Hwang et al. (1997)	0,20594
M3	Magee et al. (1997)	1,43997
M4	Hwang et al. (1997)	0,16821
M4	Magee et al. (1997)	1,60367
M5	Hwang et al. (1997)	0,16165
M5	Magee et al. (1997)	1,72044
		Média
		0,78364

Fonte: o AUTOR

O erro relativo médio percentual apresentado pela equação de Patel-Teja, para os dados analisados, foi de 0,78364 %.

Os resultados obtidos podem ser sumarizados na Tabela 37.

Tabela 37 - Resumo dos resultados obtidos para análise de desempenho das equações aplicadas a misturas de gás natural

Equação	$E(\%)$
van der Waals	2,86077
Redlich-Kwong	0,78433
Soave-Redlich-Kwong	1,26173
Wilson	4,26710
Peng-Robinson	2,07767
Patel-Teja	0,78364

Fonte: o AUTOR

Observando a Tabela 37, pode-se perceber que a equação de Patel-Teja apresentou o menor erro relativo médio percentual, seguida pela equação de Redlich-Kwong. O maior erro relativo médio percentual foi encontrado para a equação de Wilson.

De um modo geral, todas as equações se comportaram relativamente bem. Todos os erros foram inferiores a 5% que é aceitável para cálculos de engenharia. Porém, é necessário observar que os dados analisados são dados para misturas na fase gasosa compostas em sua maior parte por alcanos. Erros maiores poderiam ter sido encontrados caso as misturas contivessem compostos fortemente polares ou que apresentassem associação química.

É importante ressaltar que por se tratarem de misturas na fase gasosa, os bons resultados obtidos para as equações de Patel-Teja e Redlich-Kwong poderiam ser esperados.

No caso da equação de Patel-Teja, trata-se de uma equação moderna, com três parâmetros. Além disso, o fator de compressibilidade crítico é ajustado para cada substância, o que não ocorre para as demais equações abordadas nesse trabalho. Esse ajuste permite boas predições nas proximidades do ponto crítico. Na Tabela 38 são observadas as equações abordadas nesse trabalho e os respectivos fatores de compressibilidade críticos.

Tabela 38 - Equações e seus fatores de compressibilidade críticos

Equação	ζ_c
Van der Waals	0,375000
Redlich-Kwong	0,333333
Soave-Redlich-Kwong	0,333333
Wilson	0,333333
Peng-Robinson	0,307401
Patel-Teja	$\zeta_c = 0{,}329032 - 0{,}076799\omega + 0{,}0211947\omega^2$

Fonte: o AUTOR

No caso da equação de Patel-Teja ao invés de um valor fixo, existe uma correlação entre o fator de compressibilidade crítico e o fator acêntrico.

Ji e Lempe (1998) realizaram um estudo estatístico acerca do fator de compressibilidade crítico com 555 substâncias diferentes. Os autores concluíram que os valores mais frequentes para o fator de compressibilidade crítico se encontram no intervalo $Z_c = 0,263 \pm 0,010$, isto é, um valor consideravelmente mais baixo que os valores utilizados pelas cinco primeiras equações da Tabela 38.

O bom desempenho da equação de Redlich-Kwong, por sua vez, se deve ao fato de que as condições estudadas (altas temperaturas) coincidem com as condições para as quais os autores desenvolveram a equação. Redlich e Kwong (1949) afirmam que a equação fornece bons resultados para temperaturas acima da crítica em uma ampla faixa de pressão.

7.3.2 Confecção de tabelas de saturação através de equações cúbicas

Foram confeccionadas tabelas de saturação para seis substâncias diferentes (água, metano, dióxido de carbono, etano, eteno, amônia) através das seis equações cúbicas abordadas nesse trabalho.

Os dados gerados pelo aplicativo EPVT foram comparados com tabelas de saturação reportadas por ASHRAE Handbook (2009) e Borgnakke e Sonntag (2009).

Para a avaliação do desempenho foi utilizada a Equação (7.2).

$$E_M(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^{N} \left| \frac{M_i^{Experimental} - M_i^{Calc}}{M_i^{Experimental}} \right| \tag{7.2}$$

Onde M pode se referir as seguintes propriedades estudadas: a pressão de saturação, volume específico do líquido saturado, volume específico do vapor saturado, entalpia específica do líquido saturado, entalpia específica do vapor saturado, entropia específica do líquido saturado e entropia específica do vapor saturado.

Na Tabela 39 são observadas as propriedades termofísicas das substâncias utilizadas.

Tabela 39 - Propriedades termofísicas das seis substâncias utilizadas na confecção das tabelas de saturação

Espécies	M (g/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	ω
H_2O	18,015	647,30	221,2	0,344
CH_4	16,043	190,40	46,0	0,011
CO_2	44,010	304,10	73,8	0,239
C_2H_6	30,070	305,40	48,8	0,099
C_2H_4	28,054	282,40	50,4	0,089
NH_3	17,031	405,50	113,5	0,250

Fonte: o AUTOR

Na Tabela 40 são mostradas as faixas de temperatura, os estados de referência utilizados nos cálculos das propriedades termodinâmicas, a quantidade de pontos (*N*), e a fonte dos dados.

Tabela 40 - Faixas de temperatura, estados de referência e quantidade de pontos

Substância	Faixa de *T* (K)	Estado de Referência	*N*	Referência
H_2O	278,15 a 643,15	Líq. saturado a 273,16 K	74	Borgnakke e Sonntag (2009)
CH_4	93,15 a 188,15	Líq. saturado a 111,67 K	26	ASHRAE Handbook (2009)
CO_2	223,15 a 304,15	Líq. saturado a 233,15 K	42	Borgnakke e Sonntag (2009)
C_2H_6	98,15 a 303,15	Líq. saturado a 184,57 K	66	ASHRAE Handbook (2009)
C_2H_4	108,15 a 278,15	Líq. saturado a 169,38 K	65	ASHRAE Handbook (2009)
NH_3	223,15 a 403,15	Líq. saturado a 233,15 K	37	Borgnakke e Sonntag (2009)
		Total de Pontos	310	

Fonte: o AUTOR

Os estados de referência utilizados nos cálculos são os mesmo utilizados nas tabelas de saturação reportadas por ASHRAE Handbook (2009) e Borgnakke e Sonntag (2009).

Nas tabelas 41 a 46 podem ser vistos os erros relativos médios percentuais e os erros relativos percentuais de cada amostra. Os subscritos encontrados nas tabelas possuem os seguintes significados:

- *P*: Pressão de saturação;
- *VL*: volume específico do líquido saturado;
- *VV*: volume específico do vapor saturado;
- *HL*: entalpia específica do líquido saturado;
- *HV*: entalpia específica do vapor saturado;
- *SL*: entropia específica do líquido saturado;
- *SV*: entropia específica do vapor saturado.

Na Tabela 41 são observados os erros relativos médios percentuais para a equação de van der Waals.

Tabela 41 - Erros relativos médios percentuais para a equação de van der Waals

Substância	E_P(%)	E_{VL}(%)	E_{VV}(%)	E_{HL}(%)	E_{HV}(%)	E_{SL}(%)	E_{SV}(%)
H_2O	2459,10	107,82	69,31	45,42	54,62	47,05	54,73
CH_4	120,36	32,08	43,42	35,79	39,56	38,25	40,23
CO_2	63,89	60,89	37,93	39,73	50,34	42,40	50,86

C_2H_6	1794,11	34,50	59,89	38,80	44,67	40,67	44,90
C_2H_4	470,13	33,78	53,54	41,18	43,48	43,35	43,95
NH_3	287,89	89,84	57,46	41,05	50,97	43,19	51,33
	Média (%)						
	865,91	59,82	53,59	40,33	47,27	42,48	47,67

Fonte: o AUTOR

Observando a Tabelas 41 verifica-se que os erros para equação de van der Waals na confecção de tabelas de saturação foram altíssimos. Deve-se ter em mente que a equação de van der Waals foi a primeira equação cúbica publicada. Além disso, a mesma foi idealizada para representar gases. Ao lidar com tabelas de saturação é necessário estimar propriedades para a fase liquida, o que contribui bastante para os desvios. Apesar dos erros altíssimos a equação de van der Waals é uma equação de muito valor, dada sua importância histórica e o fato de que a maioria das equações cúbicas são aprimoramentos da mesma.

Na Tabela 42 são mostrados os erros relativos médios percentuais obtidos para a equação de Redlich-Kwong.

Tabela 42 - Erros relativos médios percentuais para a equação de Redlich-Kwong

Substância	$E_P(\%)$	$E_{VL}(\%)$	$E_{VV}(\%)$	$E_{HL}(\%)$	$E_{HV}(\%)$	$E_{SL}(\%)$	$E_{SV}(\%)$
H_2O	133,23	46,74	46,23	30,25	6,62	31,91	4,86
CH_4	10,69	5,28	17,24	37,48	16,56	38,57	17,73
CO_2	17,85	18,99	16,24	0,26	14,44	0,41	14,42
C_2H_6	11,14	7,12	15,50	23,18	4,16	23,57	4,86
C_2H_4	8,28	7,76	10,63	24,20	5,38	24,54	6,10
NH_3	45,74	35,68	27,59	15,31	7,57	15,29	6,67
	Média (%)						
	37,82	20,26	22,24	21,78	9,12	22,38	9,11

Fonte: o AUTOR

Os erros encontrados para a equação de Redlich-Kwong na confecção de tabelas de saturação são altos. Deve-se observar que a equação de Redlich-Kwong foi idealizada para fornecer bons resultados em temperaturas acima da crítica, isto é, na região de gás. As tabelas de saturação estão na região da curva de saturação, isto é, uma região onde ocorre a coexistência das fases líquida e vapor. A estimativa de propriedades para a fase líquida contribui consideravelmente para os erros. Em geral, os erros relativos médios para as propriedades referentes à fase líquida, são maiores que os erros relativos médios relacionados à fase vapor. Isso não ocorre somente para a equação de Redlich-Kwong. De um modo geral, a predição de volumes para a fase líquida através de equações cúbicas não é satisfatória.

Na Tabela 43 são exibidos os erros relativos médios percentuais para a equação de Soave-Redlich-Kwong.

Tabela 43 - Erros relativos médios percentuais para a equação de Soave-Redlich-Kwong

Substância	$E_P(\%)$	$E_{VL}(\%)$	$E_{VV}(\%)$	$E_{HL}(\%)$	$E_{HV}(\%)$	$E_{SL}(\%)$	$E_{SV}(\%)$
H_2O	7,30	39,51	10,38	16,84	8,79	16,39	9,25
CH_4	1,94	5,45	1,86	4,28	1,55	4,44	1,69
CO_2	0,90	14,02	2,55	6,26	3,33	5,94	3,31
C_2H_6	2,47	6,49	2,31	5,48	1,80	5,52	1,48
C_2H_4	1,22	7,05	1,41	6,97	1,12	6,95	0,84
NH_3	1,56	30,34	4,09	8,29	5,39	7,75	5,45
				Média (%)			
	2,57	17,14	3,77	8,02	3,66	7,83	3,67

Fonte: o AUTOR

Observando a Tabela 43, percebe-se que a equação de Soave-Redlich-Kwong apresentou melhores resultados que a equação de Redlich-Kwong. Isso se deve ao fato de que a equação foi idealizada para o cálculo de problemas envolvendo equilíbrio líquido vapor. As maiores discrepâncias ocorrem na estimativa de propriedades referentes à fase líquida. Porém esse problema é comum a todas as equações cúbicas em maior ou menor proporção.

Na Tabela 44 são apresentados os erros relativos médios percentuais para a equação de Wilson.

Tabela 44 - Erros relativos médios percentuais para a equação de Wilson

Substância	$E_P(\%)$	$E_{VL}(\%)$	$E_{VV}(\%)$	$E_{HL}(\%)$	$E_{HV}(\%)$	$E_{SL}(\%)$	$E_{SV}(\%)$
H_2O	22,70	39,80	15,98	32,12	12,18	33,90	14,46
CH_4	1,56	4,90	2,34	21,88	4,17	22,98	5,10
CO_2	2,02	13,37	4,66	14,18	0,41	14,90	0,75
C_2H_6	16,58	6,40	10,08	27,30	4,87	28,12	5,90
C_2H_4	8,22	6,83	6,89	28,49	5,33	29,55	6,34
NH_3	6,08	30,17	8,61	24,18	6,50	25,47	7,61
				Média (%)			
	9,53	16,91	8,09	24,69	5,58	25,82	6,69

Fonte: o AUTOR

A equação de Wilson também foi idealizada para cálculos envolvendo equilíbrio líquido vapor, sendo mais uma modificação da equação de Redlich-Kwong. Observando os dados, vê-se que para problemas envolvendo a coexistência das fases líquida e vapor a equação de Wilson de fato provê melhores estimativas que a equação de Redlich-Kwong.

Entretanto, em comparação com a equação de Soave-Redlich-Kwong, a equação de Wilson apresentou desempenho geral inferior.

Na Tabela 45 são vistos os erros relativos médios percentuais obtidos para a equação de Peng-Robinson.

Tabela 45 - Erros relativos médios percentuais para a equação de Peng-Robinson

Substância	E_P(%)	E_{VL}(%)	E_{VV}(%)	E_{HL}(%)	E_{HV}(%)	E_{SL}(%)	E_{SV}(%)
H_2O	4,31	23,61	6,26	10,29	5,78	9,76	5,93
CH_4	1,49	8,14	2,60	8,76	2,57	9,08	2,81
CO_2	1,56	4,21	2,22	4,02	2,40	3,95	2,42
C_2H_6	2,06	6,72	2,24	9,34	1,60	9,55	1,50
C_2H_4	1,59	6,37	2,05	10,59	1,48	10,89	1,61
NH_3	0,88	15,37	2,87	3,59	3,31	3,11	3,26
	Média (%)						
	1,98	10,74	3,04	7,76	2,86	7,72	2,92

Fonte: o AUTOR

Para a confecção das tabelas de saturação abordadas nesse trabalho a equação de Peng-Robinson foi a que apresentou o segundo melhor desempenho médio, ficando atrás somente da equação de Patel-Teja. Assim como as equações de Soave-Redlich-Kwong e Wilson, a equação de Peng-Robinson foi idealizada para cálculos envolvendo equilíbrio de fase. As constantes dessas equações são ajustadas de modo a fornecer bons resultados para a curva de saturação.

Na Tabela 46 são mostrados os erros relativos médios percentuais para a equação de Patel-Teja.

Tabela 46 - Erros relativos médios percentuais para a equação de Patel-Teja

Substância	E_P(%)	E_{VL}(%)	E_{VV}(%)	E_{HL}(%)	E_{HV}(%)	E_{SL}(%)	E_{SV}(%)
H_2O	4,91	22,17	7,42	10,20	5,97	9,67	6,10
CH_4	1,92	4,50	1,94	5,63	1,90	5,91	2,10
CO_2	1,44	4,34	2,10	4,20	2,60	4,12	2,61
C_2H_6	1,76	2,62	1,22	7,35	1,33	7,53	1,23
C_2H_4	1,07	3,15	1,09	8,60	0,99	8,76	1,10
NH_3	0,76	17,49	3,15	4,02	3,69	3,52	3,66
	Média (%)						
	1,98	9,04	2,82	6,67	2,75	6,58	2,80

Fonte: o AUTOR

A equação de Patel-Teja apresentou os melhores resultados na confecção de tabelas de saturação.

7.3.3 Recomendações

De acordo com os estudos de desempenho realizados serão apresentadas algumas recomendações acerca da utilização das equações cúbicas.

É necessário ter cuidado especial com estimativas relacionadas a propriedades da fase líquida. Em geral, as equações cúbicas apresentam grandes desvios quando aplicadas em tais casos. Uma boa opção para estimativa do volume molar da fase líquida é a utilização de equações específicas para tal aplicação como a equação de Rackett-Spenced-Danner.

As estimativas de propriedades referentes à fase vapor são melhores quando comparadas com as estimativas para a fase líquida. Porém, deve-se observar o tipo de cálculo desejado. Em cálculos envolvendo somente a fase vapor, as melhores equações foram as de Patel-Teja e Redlich-Kwong. Em cálculos envolvendo a coexistência das fases líquida e vapor, as melhores equações foram a de Patel-Teja e Peng-Robinson.

Deve-se ter cuidado especial com substâncias fortemente polares ou que possuam associação química.

8 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para as validações dos subprogramas modulares indicam que as codificações VBA foram bastante eficientes, fornecendo valores numéricos das propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas, tanto para gases puros como para misturas, com confiabilidade e rapidez.

Os resultados descritos neste trabalho apresentam excelentes concordâncias quando comparados aos reportados na literatura mundial. As pequenas diferenças verificadas nos cálculos das propriedades são devido às diferentes propriedades físicas e a precisão numérica utilizada nos cálculos. Deve ser observado que a confiabilidade dessas estimativas está associada à eficiência de uma determinada equação cúbica de estado e não por erros numéricos ou erros de codificações dos subprogramas VBA

O resultado final do projeto proposto é um aplicativo de baixo custo para a sua aquisição que fornece além das estimativas já mencionadas, cálculos de vários processos envolvendo gases reais usados na indústria química e petroquímica.

REFERÊNCIAS

ABBOTT, M. M. Cubic Equations of State. *AIChE Journal*, v. 19, p. 596–601, 1973.

AIRES, J. S. S.; MOURA, C. A. D. Desempenho comparativo das equações de estado de SOAVE e PENG-ROBINSON no cálculo de pressões de vapor. *CENPES PETROBRAS*, v. 36, p. 21–25, 1993.

ALIANE, N. Data acquisition and real-time control using spreadsheets: Interfacing Excel with external hardware.*ISA Transactions*, v. 49, p. 264 - 269, 2010.

ASHRAE.*ASHRAE Handbook - Fundamentals*: ASHRAE, 2009.

BRANDELIK, A.; MASSONE, H. J. PTGIBBS - an EXCEL™ Visual Basic program for computing and visualizing thermodynamic functions and equilibria of rock-forming minerals. *Computer & Geosciences*, v. 30, p. 909 – 923, 2004.

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. *Fundamentals of Thermodynamics*.7. ed. Wiley, 2009.

CARETTO, L.; McDANIEL, D.; MINCER, T. Spreadsheet Calculations of Thermodynamic Properties. In: PROCEEDINGS OF THE 2005 AMERICAN SOCIETY FOR ENGINEERING EDUCATION ANNUAL CONFERENCE & EXPOSITION, 2005, Portland.

COSTA, N. A. *Modelagem Matemática da Termodinâmica Química – Equações de Estado*. Interciência, 2017, no prelo.

COSTA, N. A. *Modelagem Matemática da Termodinâmica Química – Propriedades Termodinâmicas*. Documento Pessoal, 2015.

DEITERS, U. K.; REUCK, K. M. Guidelines for publication of equations of state – I. pure fluids. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, v. 69, p. 1237–1249, 1997.

EDMISTER, W. C.; THOMPSON, R. E.; YARBOROUGH, L. Partial Enthalpies of Components in Gas Mixtures via Redlich-Kwong Equation of Estate. *AIChE Journal*, v. 9, p. 116–120, 1963.

HWANG, C. A.; SIMON, P. P.; HOU, H.; HALL, K. R.; HOLSTE, J. C. Burnett and Pycnometric (p, Vm, T) measurements for natural gas mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 29, p. 1455 – 1472, 1997.

JI, W.; LEMPE, D. A.A systematic study of cubic three-parameter equations of state for deriving a structurally optimized PVT relation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 147, p. 85–103, 1998.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. *Thermodynamic Models for Industrial Applications – From classical and advanced mixing rules to association theories*. Amsterdam: Wiley, 2010.

MAGEE, J. M.; HAYNES, W. M.; HIZA, M. J. Isochoric (p, ρ, T) measurements for five natural gas mixtures from T = (225 to 350) K at pressures to 35 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 29, p. 1439 – 1454, 1997.

MARTIN, J. J. Cubic Equations of State – Which?.*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 18, p. 81–97, 1979.

MOURA, C. A. D. Determinação da pressão crítica e do fator acêntrico pela equação de SOAVE. *CENPES PETROBRAS*, v. 43, p. 19–27, 2000.

NASRIFAR, Kh.; BOLLAND, O. Predicting natural gas dew points from 15 equations of state. *American Chemical Society*, v. 19, p. 561–572, 2005.

NASRIFAR, Kh.; BOLLAND, O. Prediction of thermodynamic properties of natural gas mixtures using 10 equations of state including a new cubic two-constant equation of state. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 51, p. 253–266, 2006.

NOUAR, A.; KOUTCHOUKALI, O.; BENMESSAOUD, I.; KOUTCHOUKALI, M. S. Solubility Prediction of Active Pharmaceutical Compounds with the UNIFAC Model. *Int J Thermophys*, v. 34, p. 1 – 15, 2016.

OKO, C. O. C.; DIEMUODEKE, E. O. MS Excel Spreadsheet Add-in for Thermodynamic Properties and Process Simulation of R152a.*Energy Science and Technology*, v. 5, p. 63 – 69, 2013.

PATEL, N. C.; TEJA, A. S.A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, v. 37, p. 463–473, 1982.

PENG, Y. D.; ROBINSON, D. B.A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, p. 59–63, 1976.

PITZER, K. S. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. I. Theorical basis and virial coefficients. *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, p. 3427–3433, 1955.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; CONNEL, J. P. O. *The Properties of Gases and Liquids.*5 ed. McGraw-Hill, 2000.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, v. 4, p. 233–244, 1949.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*.4 ed. McGraw-Hill, 1987.

ROSEN, E. M.; PARTIN, L. R.A Perspective: The Use of the Spreadsheet for Chemical Engineering Computations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 1612 – 1613, 2000.

SANDLER, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*.3 ed. Wiley, 1999.

SANTOS, L. C. *Desenvolvimento de um modelo de associação para o cálculo de equilíbrio de fases de misturas complexas com ênfase em sistemas de interesse no processamento de gás natural*. 2015. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7 ed. LTC, 2007.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, v. 27, p. 1197–1203, 1972.

SOKOLOVA, T. S.; DOROGOKUPETS, P. I.; DYMSHITS, A. M.; DANILOV, B. S.; LITASOV, K. D. Microsoft excel spreadsheets for calculation of P–V–T relations and thermodynamic properties from equations of state of MgO, diamond and nine metals as pressure markers in high-pressure and high-temperature experiments. *Computer & Geosciences*, v. 94, p. 162 – 169, 2016.

VERA, J. H.; HURON, M. J.; VIDAL, J. On the Flexibility and Limitations of Cubic Equations of State. *Chem. Eng. Commun.*, v. 26, p. 311–318, 1983.

WILSON, G. M. Calculation of enthalpy data from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Adv. Cryogenic Eng.*, v. 11, p. 392–400, 1966.

APÊNDICE A – Tabela de saturação gerada com o aplicativo EPVT para a água saturada

Propriedades volumétricas e termodinâmicas para a água saturada

(Especificações: Temperatura inicial: 0,0 ºC; Temperatura final: 370,0 ºC; Temperatura de referência: 0,01 ºC; Estado de referência: líquido saturado; Equação de estado: Patel-Teja)

T (ºC)	P(bar)	V_L (m³/Kg)	V_V (m³/Kg)	H_L (KJ/Kg)	H_V (KJ/Kg)	S_L (KJ/(Kg.K))	S_V (KJ/(Kg.K))
0,01	0,0047	0,0011	267,37	0,00	2609,50	0,00	9,55
5	0,0068	0,0011	187,96	22,52	2618,77	0,08	9,42
10	0,0098	0,0012	133,99	45,07	2628,06	0,16	9,28
15	0,0137	0,0012	96,84	67,60	2637,35	0,24	9,16
20	0,0191	0,0012	70,90	90,12	2646,65	0,32	9,04
25	0,0262	0,0012	52,56	112,64	2655,95	0,39	8,92
30	0,0355	0,0012	39,42	135,15	2665,25	0,47	8,82
35	0,0475	0,0012	29,89	157,67	2674,55	0,54	8,71
40	0,0630	0,0012	22,91	180,19	2683,85	0,62	8,61
45	0,0827	0,0012	17,73	202,72	2693,13	0,69	8,51
50	0,1075	0,0012	13,85	225,27	2702,41	0,76	8,42
55	0,1384	0,0012	10,92	247,83	2711,68	0,83	8,33
60	0,1767	0,0012	8,68	270,42	2720,92	0,89	8,25
65	0,2236	0,0012	6,96	293,03	2730,15	0,96	8,17
70	0,2808	0,0012	5,62	315,68	2739,35	1,03	8,09
75	0,3498	0,0012	4,58	338,36	2748,51	1,09	8,02
80	0,4327	0,0012	3,75	361,08	2757,64	1,16	7,95
85	0,5316	0,0012	3,09	383,84	2766,73	1,22	7,88
90	0,6487	0,0012	2,57	406,66	2775,77	1,29	7,81
95	0,7866	0,0012	2,14	429,53	2784,75	1,35	7,75
100	0,9481	0,0012	1,80	452,46	2793,67	1,41	7,68
105	1,1361	0,0012	1,52	475,45	2802,52	1,47	7,63
110	1,3540	0,0012	1,29	498,51	2811,29	1,53	7,57
115	1,6050	0,0012	1,10	521,65	2819,97	1,59	7,51
120	1,8931	0,0013	0,94	544,86	2828,55	1,65	7,46
125	2,2220	0,0013	0,81	568,17	2837,04	1,71	7,41
130	2,5960	0,0013	0,70	591,56	2845,40	1,77	7,36
135	3,0195	0,0013	0,61	615,06	2853,65	1,83	7,31
140	3,4971	0,0013	0,53	638,66	2861,76	1,88	7,26
145	4,0338	0,0013	0,47	662,37	2869,72	1,94	7,22
150	4,6347	0,0013	0,41	686,20	2877,53	2,00	7,18
155	5,3052	0,0013	0,36	710,16	2885,17	2,05	7,13
160	6,0508	0,0013	0,32	734,25	2892,64	2,11	7,09

165	6,8774	0,0013	0,28	758,49	2899,91	2,16	7,05
170	7,7911	0,0013	0,25	782,87	2906,98	2,22	7,01
175	8,7980	0,0013	0,22	807,42	2913,83	2,27	6,97
180	9,9048	0,0013	0,20	832,14	2920,46	2,33	6,94
185	11,1180	0,0014	0,18	857,03	2926,84	2,38	6,90
190	12,4447	0,0014	0,16	882,12	2932,96	2,44	6,86
195	13,8918	0,0014	0,15	907,41	2938,81	2,49	6,83
200	15,4668	0,0014	0,13	932,91	2944,38	2,54	6,80
205	17,1772	0,0014	0,12	958,64	2949,64	2,60	6,76
210	19,0307	0,0014	0,11	984,61	2954,57	2,65	6,73
215	21,0352	0,0014	0,10	1010,83	2959,17	2,70	6,70
220	23,1989	0,0014	0,09	1037,33	2963,41	2,76	6,66
225	25,5300	0,0015	0,08	1064,11	2967,27	2,81	6,63
230	28,0371	0,0015	0,07	1091,20	2970,74	2,87	6,60
235	30,7289	0,0015	0,07	1118,61	2973,77	2,92	6,57
240	33,6143	0,0015	0,06	1146,37	2976,37	2,97	6,54
245	36,7024	0,0015	0,06	1174,49	2978,49	3,03	6,51
250	40,0025	0,0015	0,05	1203,01	2980,11	3,08	6,48
255	43,5241	0,0015	0,05	1231,95	2981,19	3,13	6,45
260	47,2768	0,0016	0,04	1261,35	2981,72	3,19	6,41
265	51,2708	0,0016	0,04	1291,22	2981,64	3,24	6,38
270	55,5159	0,0016	0,04	1321,62	2980,93	3,30	6,35
275	60,0227	0,0016	0,03	1352,59	2979,53	3,35	6,32
280	64,8016	0,0017	0,03	1384,16	2977,40	3,41	6,29
285	69,8635	0,0017	0,03	1416,39	2974,48	3,47	6,26
290	75,2195	0,0017	0,03	1449,34	2970,71	3,52	6,22
295	80,8807	0,0017	0,02	1483,09	2966,02	3,58	6,19
300	86,8587	0,0018	0,02	1517,69	2960,34	3,64	6,16
305	93,1655	0,0018	0,02	1553,26	2953,56	3,70	6,12
310	99,8128	0,0018	0,02	1589,89	2945,58	3,76	6,08
315	106,8135	0,0019	0,02	1627,71	2936,26	3,82	6,05
320	114,1798	0,0019	0,02	1666,88	2925,45	3,89	6,01
325	121,9250	0,0020	0,01	1707,59	2912,96	3,95	5,97
330	130,0623	0,0020	0,01	1750,07	2898,55	4,02	5,92
335	138,6054	0,0021	0,01	1794,64	2881,90	4,09	5,88
340	147,5683	0,0022	0,01	1841,70	2862,62	4,16	5,83
345	156,9656	0,0023	0,01	1891,80	2840,13	4,24	5,78
350	166,8121	0,0024	0,01	1945,75	2813,63	4,33	5,72
355	177,1231	0,0025	0,01	2004,80	2781,87	4,42	5,65
360	187,9143	0,0026	0,01	2071,08	2742,73	4,52	5,58
365	199,2020	0,0029	0,01	2148,83	2691,94	4,63	5,49
370	211,0030	0,0032	0,01	2249,88	2617,69	4,79	5,36

APÊNDICE B – Tabela de saturação gerada com o aplicativo EPVT para a amônia saturada

Propriedades volumétricas e termodinâmicas para a amônia saturada

(Especificações: Temperatura inicial: -50,0 ºC; Temperatura final: 130,0 ºC; Temperatura de referência: -40,0 ºC; Estado de referência: líquido saturado; Equação de estado: Peng-Robinson)

T (ºC)	P(bar)	V_L (m³/Kg)	V_V (m³/Kg)	H_L (KJ/Kg)	H_V (KJ/Kg)	S_L (KJ/(Kg.K))	S_V (KJ/(Kg.K))
-50	0,413391	0,0016	2,62	-43,31	1383,41	-0,19	6,20
-45	0,551564	0,0016	2,00	-21,72	1392,61	-0,09	6,11
-40	0,725577	0,0016	1,55	0,00	1401,72	0,00	6,01
-35	0,942004	0,0016	1,22	21,86	1410,72	0,09	5,92
-30	1,208086	0,0017	0,97	43,87	1419,59	0,18	5,84
-25	1,531724	0,0017	0,77	66,05	1428,30	0,27	5,76
-20	1,921473	0,0017	0,63	88,41	1436,84	0,36	5,69
-15	2,386521	0,0017	0,51	110,96	1445,18	0,45	5,62
-10	2,936680	0,0017	0,42	133,72	1453,29	0,54	5,55
-5	3,582358	0,0017	0,35	156,72	1461,16	0,62	5,49
0	4,334542	0,0017	0,29	179,95	1468,74	0,71	5,43
5	5,204777	0,0018	0,25	203,46	1476,01	0,79	5,37
10	6,205143	0,0018	0,21	227,26	1482,95	0,88	5,31
15	7,348236	0,0018	0,18	251,36	1489,51	0,96	5,26
20	8,647148	0,0018	0,15	275,81	1495,68	1,05	5,21
25	10,115451	0,0019	0,13	300,62	1501,39	1,13	5,16
30	11,767186	0,0019	0,11	325,84	1506,63	1,21	5,11
35	13,616846	0,0019	0,10	351,48	1511,35	1,29	5,06
40	15,679372	0,0019	0,09	377,60	1515,50	1,38	5,01
45	17,970148	0,0020	0,07	404,23	1519,03	1,46	4,96
50	20,504997	0,0020	0,07	431,43	1521,89	1,54	4,92
55	23,300185	0,0020	0,06	459,25	1524,01	1,63	4,87
60	26,372424	0,0021	0,05	487,76	1525,32	1,71	4,83
65	29,738887	0,0021	0,04	517,03	1525,73	1,80	4,78
70	33,417215	0,0022	0,04	547,16	1525,17	1,88	4,73
75	37,425540	0,0022	0,03	578,24	1523,50	1,97	4,68
80	41,782466	0,0023	0,03	610,42	1520,60	2,06	4,64
85	46,507281	0,0024	0,03	643,85	1516,30	2,15	4,59
90	51,619628	0,0024	0,02	678,74	1510,39	2,24	4,53
95	57,139889	0,0025	0,02	715,34	1502,61	2,34	4,48
100	63,089061	0,0026	0,02	754,01	1492,59	2,44	4,42
105	69,488837	0,0027	0,02	795,23	1479,86	2,54	4,35
110	76,361653	0,0029	0,01	839,72	1463,68	2,66	4,28
115	83,730752	0,0030	0,01	888,63	1442,92	2,78	4,21
120	91,620253	0,0033	0,01	943,98	1415,52	2,91	4,11
125	100,055224	0,0036	0,01	1010,23	1377,04	3,07	3,99
130	109,061771	0,0042	0,01	1102,85	1312,01	3,29	3,81