

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

FERNANDA DA SILVA OLIVEIRA

DESENVOLVIMENTO DE APLICATIVO EXCEL/VBA PARA
ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES FÍSICAS E
TERMODINÂMICAS UTILIZANDO GRUPOS FUNCIONAIS

JOÃO PESSOA - PB

2017

FERNANDA DA SILVA OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE APLICATIVO EXCEL/VBA PARA
ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES FÍSICAS E
TERMODINÂMICAS UTILIZANDO GRUPOS FUNCIONAIS**

JOÃO PESSOA - PB

2017

FERNANDA DA SILVA OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE APLICATIVO EXCEL/VBA PARA ESTIMATIVAS
DE PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMODINÂMICAS UTILIZANDO
GRUPOS FUNCIONAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Nagel Costa Alves
Co-orientadora: Prof. Dra. Josilene de Assis Cavalcante

JOÃO PESSOA – PB

2017

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

O48d Oliveira, Fernanda da Silva.

Desenvolvimento de aplicativo Excel/VBA para
estimativas de propriedades físicas e termodinâmicas
utilizando grupos funcionais / Fernanda da Silva
Oliveira. - João Pessoa, 2017.

96 f. : il.

Orientação: Nagel Costa Alves.

Coorientação: Josilene de Assis Cavalcante.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia Química. 2. Método UNIFAC. 3. Métodos
preditivos. 4. Equilíbrio líquido-vapor. 5. Separador
FLASH. I. Alves, Nagel Costa. II. Cavalcante, Josilene
de Assis. III. Título.

UFPB/BC

FERNANDA DA SILVA OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE APLICATIVO EXCEL/VBA PARA ESTIMATIVAS
DE PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMODINÂMICAS UTILIZANDO
GRUPOS FUNCIONAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química do
Centro de Tecnologia da Universidade
Federal da Paraíba, em cumprimento aos
requisitos para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

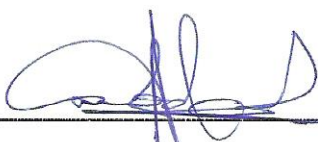
Orientador: Prof. Dr. Nagel Costa Alves
Co-orientadora: Prof. Dra. Josilene de Assis
Cavalcante

Aprovada em 31 de Agosto de 2017

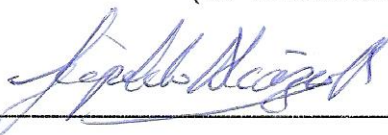
BANCA EXAMINADORA



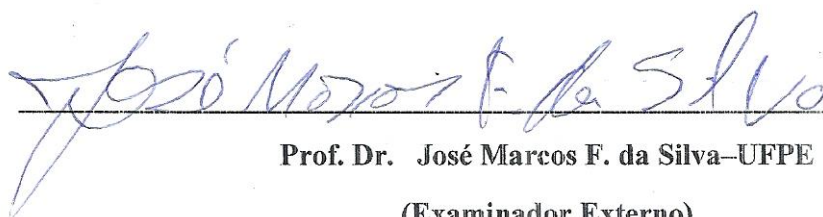
**Prof. Dr. Nagel Alves Costa – PPGEQ/CT/UFPB
(Orientador)**



**Profa. Dra. Josilene de Assis Cavalcante – PPGEQ/CT/UFPB
(Co-Orientador)**



**Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas– PPGEQ/CT/UFPB
(Examinador Interno)**



**Prof. Dr. José Marcos F. da Silva–UFPE
(Examinador Externo)**

À minha avó, Helena Maria (in memoriam),

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela sua misericórdia.

À minha família, em especial aos meus pais e aos meus irmãos por acreditarem no meu potencial.

A Andre de Brito Carvalho pelo conforto nos momentos que pensei em desistir.

Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia Química, em especial ao meu orientador Nagel Alves Costa, e a minha coorientadora Josilene de Assis Cavalcante, pelos ensinamentos enriquecedores que foram de suma importância para minha formação acadêmica e profissional.

Aos colegas, Levi Gomes de Oliveira e Felipe Pires pela ajuda na construção do aplicativo.

Aos membros da Pré-banca, pelas críticas, sugestões e disponibilidade em contribuir com trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora, por aceitarem o convite de participar da etapa final deste trabalho.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

“Sempre que você se encontrar no lado da maioria, é hora de parar e refletir”.

Mark Twain

RESUMO

Esse trabalho tem como objetivo desenvolver um aplicativo EXCEL/VBA baseado em contribuições de grupos funcionais, capaz de fornecer predições das seguintes das propriedades: físicas (temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, temperatura normal de ebulição, temperatura de fusão e tensão superficial); termodinâmicas do gás ideal (entalpia formação, energia livre de Gibbs de formação e coeficientes da equação polinomial da capacidade calorífica), pressão de vapor e entalpia de vaporização; estrutura molecular (área e volume de van der Waals) e coeficiente de atividade. Além disso, o aplicativo desenvolvido, denominado Estimativa de Propriedades por Contribuição de Grupos Funcionais (*EPCGF*) permite ao usuário resolver problemas, utilizando o método *UNIFAC*, relacionados com o equilíbrio líquido-vapor, tais como: estimativa do coeficiente de atividade a diluição infinita (utilizado para a verificação de azeotropia); desvios em relação à lei de Raoult (positivo e negativo); bolha T, bolha P, orvalho T e orvalho P e três tipos de *flash* (isotérmico, especificando y_i e T, e especificando y_i e P). O trabalho foi dividido em oito módulos, para cada módulo foi criado: bancos de dados contendo os parâmetros dos modelos de contribuição de grupos funcionais; caixas de diálogos para interação do usuário com o programa e codificações modulares de subprogramas *VBA* para as estimativas das propriedades físicas, termodinâmicas, estruturas moleculares e problemas relacionados com o equilíbrio líquido-vapor. Após a etapa de construção do aplicativo foram realizadas validações das várias codificações *VBA*, comparando os resultados fornecidos pelo aplicativo proposto com reportados na literatura mundial. O resultado final do projeto proposto é um aplicativo, para fins educacionais e/ou industriais, capaz de fornecer várias predições de propriedades físicas e termodinâmicas de forma rápida e com confiabilidade. Portanto, o aplicativo fornece ao usuário, as facilidades de um programa com aparência e estrutura de comandos consistentes com todo programa para Windows, tornando-o mais simples a sua utilização e aprendizagem.

PALAVRAS-CHAVES: Método UNIFAC; Métodos preditivos; Equilíbrio líquido-vapor

ABSTRACT

The objective of this work was to develop a computational tool in Visual Basic Applications (VBA) programming language which using contribution of functional groups be able to predict the physical properties (critical temperature, critical volume, normal boiling temperature, melt temperature and Surface tension); thermodynamics properties of the ideal gas (enthalpy formation, Gibbs free energy of formation and coefficients of the polynomial equation of heat capacity, vapor pressure and enthalpy of vaporization; molecular structure (area and volume of van der Waals) and activity coefficient. Moreover, the program, named EPCGF, Estimation of Properties by Contribution of Functional Groups, can be used in troubleshooting vapor – liquid equilibrium by the UNIFAC method: estimation of the coefficient of activity at infinite dilution (used for azeotropy verification); deviations from Raoult's law (positive and negative); T bubble, P bubble, T dew and P dew, and three types of flash (isothermal flash, specifying y_i and T, and specifying y_i and P). The work was divided into eight modules, for each module was created: databases containing the parameters of the contribution models of functional groups; dialog boxes so that there is user interaction with the program; modular coding of VBA subprograms for estimation properties physical, thermodynamic, molecular structures and problems to liquid-vapor equilibrium. After the application construction, validations of the various VBA encodings were made, comparing the results provided by the proposed application with reported in the world literature. The final result of the project is a computational application for educational and / or industrial purposes, being able to perform several predictions of physical and thermodynamic properties quickly and reliably. Therefore, the computational application provides the user, the features of a program with consistent appearance and command structure, which makes it easier to use and learn.

KEYWORDS: UNIFAC method; Predictive methods; Liquid-vapor equilibrium

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Forma esquemática de um flash.....	27
Figura 3.1 - Esquema de Programação	47
Figura 3.2 - Fluxograma do módulo para estimativa de propriedades críticas.....	48
Figura 3.3 - Fluxograma do módulo para estimativa da pressão de vapor.....	49
Figura 3.4 - Fluxograma do módulo para estimativa das propriedades dos gases ideais	50
Figura 3.5 – Fluxograma do módulo para estimativa da entalpia de vaporização	51
Figura 3.6 - Fluxograma do módulo para estimativa da tensão superficial.....	52
Figura 3.7 - Fluxograma do módulo para resolução de problemas envolvendo UNIFAC	53
Figura 3.8 - Fluxograma do módulo para o cálculo de γ_i^∞	54
Figura 3.9 - Fluxograma do módulo para cálculos de γ_i e G^E/RT	55
Figura 3.10 - Fluxograma do módulo para cálculos de ELV	57
Figura 3.11 - Fluxograma do módulo para cálculos de Flash	58
Figura 3.12 Fluxograma do módulo para a resolução de problemas envolvendo UNIFAC	60
Figura 3.13 - Estimativa dos parâmetros de área e volume do UNIQUAC e UNIFAC.	60
Figura 4.1 - Tela inicial do aplicativo.....	62
Figura 4.2 - Janela para seleção do tipo de cálculo	63
Figura 4.3 - Janela para especificar a quantidade de grupos funcionais.....	63
Figura 4.4 - Escolha do grupo e da quantidade de grupos funcionais	64
Figura 4.5 - Escolha do grupo funcional	64
Figura 4.6 - Janela das especificações de grupos funcionais.....	65
Figura 4.7 - Janela temperatura normal de ebulição.....	65
Figura 4.8- Janela especificação da temperatura normal de ebulição	66
Figura 4.9 - Janela saída de dados	66
Figura 4.10 - Janela para seleção do tipo de cálculo	67
Figura 4.11 - Janela escolha do tipo de problema UNIFAC	68
Figura 4.12 - Janela da quantidade de espécies químicas.....	68
Figura 4.13- Janela escolha das substâncias (dois componentes)	69
Figura 4.14 - Janela escolha do tipo de cálculo	69
Figura 4.15- Janela escolha do tipo de problema ELV.....	69
Figura 4.16 - Janela para escolha da curva de equilíbrio.....	70
Figura 4.17 - Janela especificações de pressão e composição.....	70
Figura 4.18- Janela especificação de pressão	71
Figura 4.19 - Diagrama Txy	71
Figura 4.20 – Curvas de equilíbrio	71
Figura 4.21 – Comparação entre o diagrama Txy do EPCGF e do Aspen.....	72
Figura 4.22 - Diagrama Pxy	73
Figura 4.23 - Curva de equilíbrio	73
Figura 4.24 - Comparação entre o diagrama Pxy do EPCGF e do Aspen.....	74
Figura 4.25- Propriedades da fase líquida	87
Figura 4.26 - Desvio negativo da Lei de Raoult.....	87
Figura 4.27- Propriedades da fase líquida.....	88

Figura 4.28 - Desvio positivo da Lei de Raoult.....	88
Figura 4.29- Propriedades da fase líquida	89
Figura 4.30 - Desvio em relação à lei de Raoult	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Propriedades Intensivas	24
Tabela 2.2 - Problemas ELV	26
Tabela 2.3- Número total de variáveis na vaporização flash.....	28
Tabela 2.4- Restrições existente na vaporização flash	29
Tabela 3.1 - Propriedades e referências bibliográficas dos métodos preditivos.....	45
Tabela 4.1 - Substâncias orgânicas utilizadas na validação das propriedades críticas...	75
Tabela 4.2 - Ácidos graxos utilizados na validação das propriedades críticas.....	75
Tabela 4.3 - Valores calculados e reportados para as propriedades críticas.....	76
Tabela 4.4- Substâncias orgânicas utilizadas na validação das propriedades críticas....	77
Tabela 4.5 - Valores das propriedades termodinâmicas de formação	77
Tabela 4.6 - Substâncias orgânicas utilizadas na validação das propriedades críticas...	78
Tabela 4.7 - Resultados fornecidos pela planilha e reportados para a pressão de vapor	78
Tabela 4.8 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o etanol	79
Tabela 4.9 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o heptano	79
Tabela 4.10 - Substâncias orgânicas utilizadas na validação do calor latente.....	79
Tabela 4.11 - Resultados obtidos e reportados para entalpia de vaporização	80
Tabela 4.12 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o etano	80
Tabela 4.13 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o benzeno ..	80
Tabela 4.14 - Substância orgânica utilizada na validação do subprograma	81
Tabela 4.15 - Resultados obtidos e reportados para tensão superficial	81
Tabela 4.16 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o octano	82
Tabela 4.17 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o o-xileno ..	82
Tabela 4.18 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o etilbenzeno	82
Tabela 4.19 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o Etanol	82
Tabela 4.20 - Representação por Grupos Funcionais UNIFAC	83
Tabela 4.21 - Coeficiente de atividade a diluição infinita	83
Tabela 4.21 - Coeficiente de atividade a diluição infinita	84
Tabela 4.22 - Comparação entre coeficientes de atividade em misturas binárias	84
Tabela 4.22 - Comparação entre coeficientes de atividade em misturas binárias	85
Tabela 4.23 - Comparação entre coeficientes de atividade em misturas ternárias a 318 K	85
Tabela 4.24 - Comparação entre coeficientes de atividade em misturas ternárias	86

LISTA DE SIGLAS

CSGC	<i>Corresponding States with Group Contribution</i>
CSGC – HW	<i>Corresponding States with Group Contribution - Enthalpies of Vaporization</i>
CSGC- ST	<i>Corresponding States with Group Contribution – Surface Tension</i>
ELV	<i>Equilíbrio Líquido-Vapor</i>
EPCGF	<i>Estimativa de Propriedades por Contribuição de Grupos Funcionais</i>
UNIFAC	<i>Uniquac Functional Group Activity Coefficients</i>
VBA	<i>Visual Basic for Applications</i>

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	17
1.1 - OBJETIVO GERAL:.....	18
1.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	18
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 - MÉTODO UNIFAC	20
2.2 - MÉTODO UNIFAC - REVISÕES E EXTENSÕES	22
2.3 - COEFICIENTE DE ATIVIDADE À DILUIÇÃO INFINITA.....	23
2.4 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....	24
2.5 - SEPARADOR FLASH.....	26
2.5.1 - VARIÁVEIS DE PROJETO	27
2.5.2 - MODELAGEM MATEMÁTICA PARA FLASH ISOTÉRMICO.....	29
2.5.3 - MODELAGEM MATEMÁTICA PARA FLASH ESPECIFICANDO PRESSÃO e FRAÇÃO DE VAPOR V/F	33
2.5.4 - MODELAGEM MATEMÁTICA PARA FLASH ESPECIFICANDO TEMPERATURA e FRAÇÃO DE VAPOR V/F	35
2.6 - PROPRIEDADES CRÍTICAS, TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO E TEMPERATURA DE FUSÃO	37
2.7 - PRESSÃO DE VAPOR.....	39
2.7.1 - MÉTODO ESTADOS CORRESPONDENTS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS (CSGC).....	39
2.8 - MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS DOS ESTADOS CORRESPONDENTES PARA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO	40
2.9 - TENSÃO SUPERFICIAL (CSGC- ST1 E CSGC- ST2).....	41
2.10 - VOLUME E ÁREA DE VAN DER WAALS	43
3 - DESENVOLVIMENTO DO APLICATIVO EXCEL-VBA.....	45
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1 - ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES	62
4.1.1 - MÓDULO PROPRIEDADES CRÍTICAS	62
4.1.2 - PROBLEMAS ENVOLVENDO UNIFAC – COMPONENTES DO BANCO DE DADOS.....	67
4.2 - VALIDAÇÕES E ANÁLISE DE EFICIÊNCIA NUMÉRICA	74
4.2.1 - TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO E DA TEMPERATURA CRÍTICA.....	74
4.2.2 - PROPRIEDADES DO GÁS IDEAL	77
4.2.3 - PRESSÃO DE VAPOR	78

4.2.4 - ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO	79
4.2.5 - TENSÃO SUPERFICIAL	81
4.2.6 - SUBPROGRAMA UNIFAC PARA A DILUIÇÃO INFINITA	83
Conclusão	84
4.2.7 - SUBPROGRAMAS DE ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE	84
4.2.8 - COMPORTAMENTO DA FASE LÍQUIDA DE UM SISTEMA BINÁRIO	86
5 - CONCLUSÃO	90
REFERÊNCIAS.....	91
APÊNDICE A.....	95

1 - INTRODUÇÃO

As propriedades termofísicas de substância pura e de misturas são essenciais para análise, simulação e elaboração de projetos de equipamentos utilizados na indústria química e petroquímica.

Segundo Cunico *et al.* (2013), as propriedades termofísicas são obtidas através das três formas básicas: consultando um banco de dados disponível na literatura mundial, por meio de experimentos em laboratórios e através de métodos preditivos.

Nos métodos de predição que utilizam das contribuições de grupos funcionais, as propriedades de uma substância são consideradas como sendo a soma das contribuições individuais de cada grupo estrutural, tais como: $(-\text{CH}_3)$, $(>\text{CH}_2)$, $(-\text{OH})$ e outros que, quando adicionados, formam a molécula. Atualmente, várias propriedades são preditas através dos métodos de contribuição de grupos funcionais: coeficiente de atividade, propriedades críticas, pressão de vapor, entalpia de vaporização, propriedades dos gases ideais, viscosidade e tensão superficial, etc.

Kolská, Zábbransky e Randová (2012) reportam vários artigos e manuais que descrevem os métodos de contribuição dos grupos funcionais: Propriedades críticas (LYDERSEN, 1955; JOBACK e REID, 1987; POLING *et al.*, 2001; MARRERO e GANI, 2001); Coeficientes de Atividade (FREDENLUND *et al.*, 1975; FREDENSLUND *et al.*, 1977); Pressão de vapor (POLING *et al.*, 2001; MILLER, 1964); Capacidade calorífica (JOBACK e REID, 1987; KOLSKÁ *et al.*, 2008); Entalpia de vaporização (MARRERO e GANI, 2001; KOLSKÁ *et al.* 2005,); Temperatura normal de ebulição (JOBACK e REID, 1987; CONSTANTINOU e GANI, 1996); Tensão superficial (BROCK, 1955); Temperatura de fusão (LIA e CHIU, 2006).

Observa-se que a estimativa de propriedades termodinâmicas e de transporte é de extrema importância para o desenvolvimento e a simulação de processos industriais. Muitos *softwares*, a exemplo do *Aspen Hysys*, *Pro II*, *ChemCAD*, disponibilizam essas propriedades em seu banco de dados. No entanto, o uso desses *softwares* exige um alto investimento financeiro.

Segundo Oliveira (2017), a Microsoft Excel é um programa de planilhas eletrônicas pertencentes 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; grande quantidade de funções pré definidas (matemáticas e estatísticas); fácil importação de dados (arquivos de dados, instrumentos de laboratórios e placa de aquisição de dados); 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: facilidade de desenvolvimento; perfeita integração com a Microsoft Excel, uma vez que as macros criadas em linguagem VBA podem ser executadas a partir do Microsoft Excel; excelente desempenho computacional. O desenvolvimento utilizando a 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.

Nesse contexto, o uso de códigos em *Visual Basic Application* (VBA) dentro do ambiente Excel mostra-se completamente viável. Os campos de aplicação da programação em VBA-Excel são extensos. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando essa ferramenta, entre eles, pode-se citar Oliveira (2017), que utilizando o VBA, desenvolveu um aplicativo completo e de fácil manuseio capaz de estimar propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas. Outros trabalhos, utilizando o VBA, aplicados a diferentes áreas, também podem ser encontrados na literatura, a exemplo de BARBOSA NETO *et al.* (2017); VERHOEF *et al.* (2008); BROCKS (2015); FIRDOUS e DEVLIN (2014); GMEHLING, GOLMAN e JUKLANG (2014).

1.1 - OBJETIVO GERAL:

Desenvolver um aplicativo em EXCEL/VBA capaz de fornecer predições de propriedades físicas e termodinâmicas usando métodos de contribuição de grupos funcionais.

1.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Construir um banco de dados para cada método de contribuição de grupos proposto para uma determinada propriedade;

- Implementar módulos para estimar as propriedades físicas (temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, temperatura normal de ebulição, temperatura de fusão);
- Implementar módulos para estimar as propriedades termodinâmicas (entalpia de formação, entropia de formação, capacidade calorífica de um gás ideal, pressão de vapor, entalpia de vaporização);
- Implementar módulos para estimar as propriedades de transporte (tensão superficial e viscosidade de gases e líquidos);
- Realizar a modelagem do equilíbrio líquido–vapor (ELV) para sistemas multicomponentes;
- Implementar módulos para estimativas dos coeficiente de atividade usando o método UNIFAC;
- Construir módulos para estimar o coeficiente de atividade a diluição infinita de uma mistura binária e verificar se a mesma forma azeotropia;
- Construir módulos para os vários cálculos dos vários tipos de *flash*;
- Construir subrotinas que sejam capaz de elaborar gráficos para sistemas binários.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - MÉTODO UNIFAC

O modelo UNIFAC (*Uniquac Functional Group Activity Coefficients*) foi desenvolvido por Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975) com a finalidade de prever coeficientes de atividade de componentes abaixo do ponto crítico, temperatura entre 300 e 425 K, pressão moderada até 10 atm, líquidos miscíveis, misturas não eletrolíticas e não poliméricas.

O UNIFAC considera que o coeficiente de atividade dos componentes em uma mistura líquida consiste em duas contribuições: combinatorial (entrópica) e residual (entálpica). A contribuição combinatorial (entrópica) leva em conta a não idealidade da fase líquida devido às diferenças no tamanho e forma dos grupos funcionais. A contribuição residual (entálpica) leva em conta a não idealidade da fase líquida devido às interações intermoleculares entre grupos funcionais. As duas partes são descritas por:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.1)$$

onde $\ln \gamma_i^C$ é a contribuição combinatorial e $\ln \gamma_i^R$ é a contribuição residual.

A parte combinatorial (configuracional ou entrópica) é determinada somente pela composição, pelo tamanho e forma das moléculas, requerendo somente dados dos componentes puros.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.2)$$

Os parâmetros envolvidos na Equação (2.2) são:

– Parâmetro de volume do grupo funcional k , R_k :

$$R_k = \frac{\text{volume de van der Waals}}{15,17} \quad (2.3)$$

Onde, o fator 15,17 é determinado pelo volume de CH₂ no polietileno. Para detalhes da obtenção dessa relação consultar Abrams e Prausnitz (1975) e Costa (2017).

– O parâmetro de área superficial do grupo funcional k , Q_k :

$$Q_k = \frac{\text{área de van der Waals}}{2,5 \times 10^9} \quad (2.4)$$

onde o fator $2,5 \times 10^9$ é determinado área superficial externa de CH_2 no polietileno. Para detalhes da obtenção dessa relação consultar Abrams e Prausnitz (1975) e Costa (2017).

– Parâmetro de volume da molécula i :

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad (2.5)$$

v_k^i é o número de grupos do tipo k na molécula i .

– Parâmetro de área superficial da molécula i :

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad (2.6)$$

v_k^i é o número de grupos do tipo k na molécula i .

– Fração de volume da espécie i :

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.7)$$

x_i é a fração molar da espécie i .

– Fração de área da espécie i :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.8)$$

x_i é a fração molar da espécie i .

– Parâmetro auxiliar l_i :

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.9)$$

A parte residual é representada por:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.10)$$

onde Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo k na solução e $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução de referência consistindo somente de moléculas do componente i .

Os parâmetros Γ_k são obtidos através da seguinte expressão:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \sum_m \theta_m \Psi_{mk} - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.11)$$

A Equação (2.11) também é empregada para a predição do coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução de referência consistindo somente de moléculas da espécie i , $\ln \Gamma_k^{(i)}$.

Os parâmetros envolvidos na Equação (2.11) são descritos a seguir:

- Fração molar de área do grupo m :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.12)$$

- X_m é a fração molar do grupo m na solução líquida:

$$X_m = \frac{\sum_i x_i v_m^i}{\sum_j x_j \sum_k v_k^j} \quad (2.13)$$

- Os parâmetros de interação binária entre grupos funcionais m e n são dados por:

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (2.14)$$

Os parâmetros de interação entre grupos funcionais a_{mn} são obtidos de regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor.

2.2 - MÉTODO UNIFAC - REVISÕES E EXTENSÕES

O método de contribuição de grupo UNIFAC, é um método rápido e confiável que se tornou uma ferramenta valiosa em cálculos de equilíbrio de fase nos sistemas em que pouco ou nenhuma informação experimental está disponível. No entanto, o método originalmente desenvolvido por Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975), foi posteriormente revisto e seu alcance de aplicabilidade foi consideravelmente estendido (FREDENSLUND, GMEHLING E RASMUSSEN, 1977).

Skjold-Jorgensen *et al.* (1979), revisaram e estenderam as tabelas de parâmetros de interação de grupo da UNIFAC, incluindo dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor publicados até meados de 1978. Nesse trabalho, os autores relatam oito novos grupos não previamente cobertos pela UNIFAC, e alguns dos parâmetros previamente publicados foram revisados com base em novos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. A definição do grupo alcoólico foi modificada, tornando a UNIFAC mais fácil de usar e mais confiável para misturas contendo álcool.

Por seguinte, Gmehling, Rasmussem e Fredenslund (1982), preencheram algumas lacunas na tabela de parâmetros de interação de grupo, e os parâmetros de sete novos grupos foram reportados: alcinos, dimetilsulfoxido, acrilonitrila, tricloroetileno e dimetilformamida, alcenos e aromáticos.

Macedo *et al.* (1983) revisaram e apresentaram novos parâmetros para os grupos alcenos (C=C) e cloro-alceno (ClCC), e ampliaram a gama de aplicabilidade do método UNIFAC, acrescentando o grupo éster (COO). O artigo serviu como suplemento e correção para o artigo de Gmehling *et al.* (1982).

Tiegs *et al.* (1987), introduziram três novos grupos e os parâmetros de vários grupos já existentes foram revisados, em especial o grupo da anilina. Para preencher lacunas na tabela de parâmetros de Tiegs *et al.* (1987), Hansen *et al.* (1991) adicionaram novos grupos e a UNIFAC foi estendida a misturas com clorofluorohidrocarbonetos (Freons) e misturas de interesse em biotecnologia (amidas, etóxi-alcoóis, sulfetos, morfolina e tiofenos).

Wittiget, Lohmann e Gmehling (2003), forneceram os parâmetros para 46 combinações de grupos, introduziu um novo grupo para sulfonas em que foi ajustado o parâmetro de interação de oito grupos principais.

2.3 - COEFICIENTE DE ATIVIDADE À DILUIÇÃO INFINITA

O coeficiente de atividade mede o desvio da idealidade de um componente em solução. Os parâmetros dos modelos de atividade são independentes da composição e determinam-se através das seguintes medidas experimentais:

- a) Equilíbrio líquido-vapor;
- b) Coeficientes de atividade a diluição infinita.

Em diluição infinita, uma única molécula de soluto está completamente cercada por solvente. Esta situação representa a não idealidade máxima de um componente em solução (AZEVEDO, 2011).

$$\gamma_i^\infty = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i \quad (2.15)$$

Aplicando esta condição na Equação (2.1) obtém-se:

$$\ln \gamma_i^\infty = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\ln \gamma_i) = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\ln \gamma_i^C) + \lim_{x_i \rightarrow 0} (\ln \gamma_i^R) \quad (2.16)$$

No limite quando a fração molar da espécie i tende a zero, a parte combinatorial é modificada para fornecer:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \right) + 5q_i \ln \left[\left(\frac{q_i}{r_i} \right) \left(\frac{\sum_j r_j x_j}{\sum_j q_j x_j} \right) \right] + L_i - \left(\frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \right) \sum_j x_j L_j \quad (2.17)$$

A expressão para a parte residual é idêntica à apresentada na Equação (2.10).

2.4 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

O estudo do comportamento do equilíbrio de fases é de fundamental importância na elaboração de um projeto e na análise de uma grande variedade de operações de processos químicos. A velocidade com que estes processos ocorrem depende do grau de afastamento do equilíbrio em que as fases envolvidas se encontram, tornando-se necessário conhecer as propriedades do sistema em questão.

O problema geral do equilíbrio líquido-vapor aborda sistemas com N componentes que são distribuídos nas fases em equilíbrio. A contagem das propriedades intensivas presentes no ELV é igual a $2N$. A descrição é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Propriedades Intensivas

Propriedades Intensivas	Contagem
Temperatura.	1
Pressão	1
Composições da fase vapor	$N-1$
Composições da fase líquida	$N-1$

A regra das fases de Gibbs informa que apenas N entre as $2N$ são independentes, ou seja, especificando N propriedades intensivas, as outras N são obtidas resolvendo N equações de equilíbrio de fases ou equações de isofugacidades dos componentes.

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.18)$$

onde $\hat{f}_i^V$ é a fugacidade do componente i na fase vapor e $\hat{f}_i^L$ é a fugacidade do componente i na solução líquida. Para o componente i na fase vapor,

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i P \quad (2.19)$$

onde y_i e $\hat{\phi}_i$ são, respectivamente, a fração molar e o coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor e P é a pressão do sistema.

Para o componente i na solução líquida,

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i^\circ \quad (2.20)$$

onde x_i e γ_i são, respectivamente, a fração molar e o coeficiente de atividade do componente i na solução líquida e f_i° é a fugacidade do componente i no estado padrão.

De acordo com o critério de equilíbrio, as expressões (2.19) e (2.20) devem ser iguais. Assim:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i^\circ \quad (2.21)$$

Quando o estado padrão do componente i puro é baseado na regra de Lewis-Randall, a fugacidade do componente i no estado padrão é dada por:

$$f_i^\circ = f_i^L \quad (2.22)$$

onde f_i^L é a fugacidade do componente i puro:

$$f_i^L = P_i^{sat} \phi_i^{sat} Poy \quad (2.23)$$

Onde $Poy = \exp\left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP\right)$ é denominado de fator de correção de Poynting. Este fator leva em conta a compressibilidade da fase líquida.

Substituindo a expressão de f_i° na Equação (2.21), obtém-se:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} Poy \quad (2.24)$$

Em pressões baixas, o fator de Poynting é aproximadamente igual à unidade e os valores dos coeficientes de fugacidade dos componentes na fase vapor são aproximadamente iguais aos valores dos coeficientes de fugacidade das espécies na saturação. Neste caso, temos:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.25)$$

A Equação (2.25) pode ser escrita explícita na constante de equilíbrio da espécie i :

$$k_i = \frac{x_i}{y_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (2.26)$$

A dependência funcional das propriedades envolvidas na Equação (2.25) são:

$$\begin{cases} \gamma_i = \gamma_i(T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) \\ P_i^{sat} = P_i^{sat}(T) \end{cases} \quad (2.27)$$

Os problemas de interesse no equilíbrio líquido-vapor para sistemas multicomponentes são mostrados na Tabela 2.2. Devido à dependência funcional das propriedades termodinâmicas envolvidas na Equação (2.27), apenas o Bolha P não exige esquema iterativo.

Tabela 2.2 - Problemas ELV

Especificações	Cálculos	Tipo de Cálculo
$P, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$	$T, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}$	Bolha T
$T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$	$P, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}$	Bolha P
$P, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}$	$T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$	Orvalho T
$T, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}$	$P, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$	Orvalho P

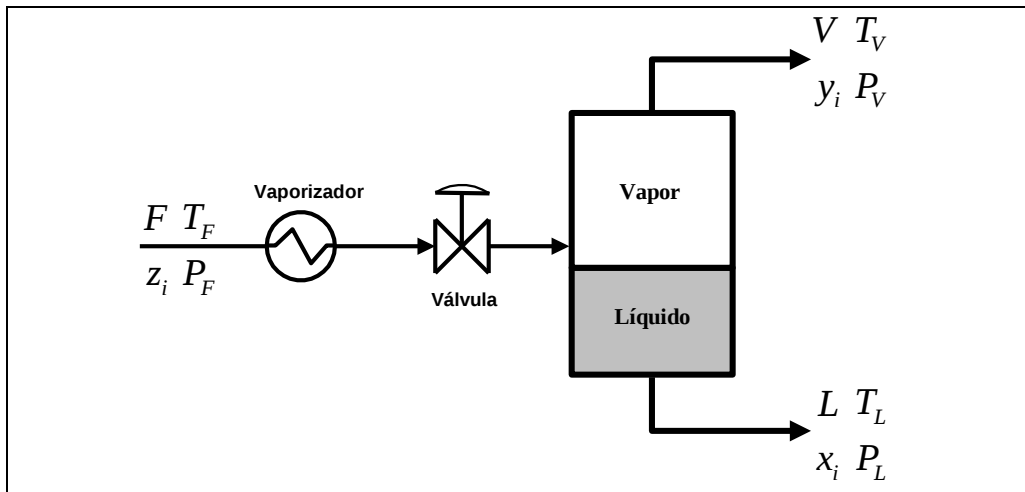
2.5 - SEPARADOR FLASH

Segundo Perry & Chilton (1980), o separador flash é um equipamento que promove um processo de destilação por estágio de equilíbrio único. Esquemas clássicos desse tipo de equipamento podem ser analisados nas Figuras 2.1.

No caso de um *flash* isotérmico, representado na Figura 2.1, a temperatura da corrente de topo e a queda de pressão na válvula são ajustadas para vaporizar a alimentação até a fração desejada. De forma semelhante ocorre no flash adiabático. No entanto, nesse, temos a presença de um trocador de calor, em que, mantendo a pressão constante, a corrente de alimentação ao passar pelo permutador é parcialmente vaporizada, dando origem a duas correntes, uma de líquido e uma de vapor. Conforme pode ser observado na Figura 2.1.

Em ambos os *flash*, o vaso oferece apenas o espaço necessário para permitir a separação entre o líquido e o vapor. Após ter ocorrido a distribuição dos componentes entre as fases, a fase vapor estará enriquecida em relação às espécies mais voláteis, enquanto a fase líquida estará enriquecida pelas espécies menos voláteis.

Figura 2.1 - Forma esquemática de um *flash*



2.5.1 - VARIÁVEIS DE PROJETO

Grande de parte da seção relativa a variáveis de projeto foi reportada por Perry & Chilton (1980). Em um processo de separação, a solução do projeto será possível quando o número de equações independentes for igual ao número de incógnitas,

$$N_i = N_v - N_c \quad (2.28)$$

Onde N_i é o número de variáveis que o projetista deve especificar para definir uma solução para o processo; N_c é o número de equações independentes (restrições existentes) e N_v é o número total de variáveis envolvidas no processo.

As variáveis de projeto N_i são as:

- Composições das correntes (variáveis intensivas)
- Temperaturas (variáveis intensivas)
- Pressões (variáveis intensivas)
- Taxas de fluxos (variáveis extensivas)
- Variável iterativa (N_r) é o grau de liberdade que o engenheiro utiliza quando especifica o número de vezes que um elemento particular será repetido na unidade, por exemplo: Torres de absorção e extração, $N_r = 1$ e para coluna de destilação $N_r = 2$ (seções de retificação e esgotamento).

As equações independentes (relações de restrições) são divididas nos seguintes tipos:

- Restrições Intrínsecas: Provêm de definições, assumindo a forma de identidades. Por exemplo: o conceito de estágio de equilíbrio implica que: $T^V=T^L$ (equilíbrio térmico) e $P^V=P^L$ (equilíbrio mecânico) onde V e L são as correntes de saída do estágio de equilíbrio.
- Restrições do Balanço de Massa: São os balanços que se escrevem para os componentes presentes no sistema.
- Restrições do Balanço de Energia: É o balanço de energia do sistema.
- Restrições da Distribuição entre Fases: Refletem a exigência de ser $\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$ no equilíbrio. A quantidade total dessa restrição é dada por $N(\pi-1)$; onde π é o número de fases presentes.

Para a destilação flash (único estágio), a contagem do número total de variáveis de cada corrente da vaporização é fornecida na Tabela 2.3.

Tabela 2.3- Número total de variáveis na vaporização flash

Alimentação	Produto de topo	Produto de fundo
Temperatura.....1	Temperatura.....1	Temperatura.....1
Pressão.....1	Pressão.....1	Pressão.....1
Composições..... $N-1$	Composições..... $N-1$	Composições..... $N-1$
Vazão.....1	Vazão.....1	Vazão.....1
Total..... $N+2$	Total..... $N+2$	Total..... $N+2$

A contagem do número total de variáveis (intensivas e extensivas) envolvidas na alimentação, no produto de topo e no produto de base da destilação flash fornece:

$$N_v = 3N + 6 \quad (2.29)$$

As relações de restrições ou equações independentes, conforme descrito acima, são descritas na Tabela 2.4.

As restrições da vaporização são dadas pela soma das relações apresentadas na Tabela 2.4. Assim:

$$N_c = 2N + 2 \quad (2.30)$$

O número de variáveis de projeto da vaporização flash é dado por:

$$N_i = N_v - N_c = (3N + 6) - (2N + 2) = N + 4 \quad (2.31)$$

Tabela 2.4- Restrições existente na vaporização flash

Intrínsecas	
• Identidade de $T^V=T^L$ em equilíbrio	1
• Identidade de $P^V=P^L$ em equilíbrio.....	1
Balanco de massa.....	N
Balanco de energia.....	0
Distribuição entre fases.....	N

Para vaporização flash não adiabático, a corrente de calor deve ser contabilizada no número total de variáveis e um balanço de energia deve ser adicionado nas relações de restrições. Observe que o resultado final é idêntico ao anterior.

O resultado fornecido pela Equação (2.31) indica que especificando $N + 4$ variáveis, o projeto da vaporização flash está completamente definido. O projetista especifica a carga contribuindo $N + 2$ (vazão, $N - 1$ frações molares, pressão e temperatura de alimentação). As duas variáveis restantes (grau de liberdade do engenheiro) são os vários tipos de vaporização flash utilizados (Seader e Henley, 1998):

- ↪ T^V e P^V - Flash Isotérmico;
- ↪ $V/F = 0$, P^L - Temperatura do ponto de bolha;
- ↪ $V/F = 1$, P^V - Temperatura do ponto de orvalho;
- ↪ $V/F = 0$, T^L - Pressão do ponto de bolha;
- ↪ $V/F = 0$, T^V - Pressão do ponto de orvalho;
- ↪ $Q = 0$, P^V - Flash adiabático;
- ↪ Q , P^V - Flash não adiabático;
- ↪ V/F , P^V - Percentagem de vaporização.
- ↪ V/F , T^V - Percentagem de vaporização.

2.5.2 - MODELAGEM MATEMÁTICA PARA FLASH ISOTÉRMICO

Considerando processo de vaporização flash mostrado na Figura 2.1. Aplicando o balanço material para o componente i , obtêm-se:

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \quad (2.32)$$

De acordo com o balanço global de matéria, temos que:

$$F = L + V \quad (2.33)$$

A divisão da Equação (2.33) por F fornece:

$$1 = \frac{L}{F} + \frac{V}{F} \quad (2.34)$$

Definindo a fração de vapor da alimentação como: $\alpha = V/F$, a Equação(2.34), torna-se:

$$\frac{L}{F} = 1 - \alpha \quad (2.35)$$

A Equação (2.32) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$z_i = \frac{L}{F} x_i + \frac{V}{F} y_i \quad (2.36)$$

As relações de equilíbrio entre fases são dadas por:

$$y_i = k_i x_i \quad (2.37)$$

Utilizando-se as relações de equilíbrio juntamente com a Equação(2.35), a Equação (2.36) pode ser resolvida em termos da fração molar da fase líquida.

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \alpha(k_i - 1)} \quad (2.38)$$

Alternativamente, a equação (2.36) pode ser resolvida em termos da fração molar do vapor.

$$y_i = \frac{z_i k_i}{1 + \alpha(k_i - 1)} \quad (2.39)$$

As equações (2.38) e (2.39) podem ser somadas sobre todos os componentes para fornecer:

$$\sum_{i=1} x_i = \sum_{i=1} \frac{z_i}{(k_i - 1)\alpha + 1} \quad (2.40)$$

e

$$\sum_{i=1} y_i = \sum_{i=1} \frac{z_i k_i}{(k_i - 1)\alpha + 1} \quad (2.41)$$

Rachford e Rice (1952) definiram a seguinte função:

$$\sum_{i=1} y_i - \sum_{i=1} x_i = 0$$

Substituindo as Equações (2.40) e (2.41) na Equação, encontra-se que:

$$F(\alpha) = \sum_{i=1} \frac{z_i (K_i - 1)}{(K_i - 1)\alpha + 1} = 0 \quad (2.42)$$

Para a resolução dessa função, procura-se, iterativamente, um valor de α , compreendido entre 0 e 1, tal que $F(\alpha) \cong 0$. Encontrando-se este valor, as composições

dos componentes das fases em equilíbrio podem ser calculadas através das expressões (2.38) e (2.39).

O procedimento computacional para o flash isotérmico é apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 - Rotina computacional para flash isotérmico

Continua

1. Entrada de dados: - Alimentação: $F, z_1, z_2, \dots, z_{N-1}$ - Vaso de flash: P e T 2. Variáveis do procedimento iterativo: $\text{Itemax} = 100$ e $\text{Tol} = 1 \times 10^{-8}$ 3. Determine a pressão de vapor dos componentes na temperatura T do flash: $P_i^{\text{sat}} = \exp \left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \right)$ 4. Calcule a pressão do ponto de bolha P_B na temperatura T do vaso de flash: - Faça $x_i = z_i$ e, em seguida, determine: - Os coeficientes de atividade usando x_i e T - Calcule a pressão de bolha: $P_B = \sum_{i=1}^N x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}$ 5. Calcule a pressão do ponto de orvalho P_O na temperatura T do vaso de flash - Faça $y_i = z_i$ e, em seguida, determine a pressão de orvalho. Este procedimento é iterativo, pois os coeficientes de atividade dependem das frações molares do líquido e da temperatura (desconhecidos). $P_O = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i}{\gamma_i P_i^{\text{sat}}} \right)}$ 6. Verificação da existência das duas fases em equilíbrio SE $P_O < P$ e $P < P_B$ Então I. Estime a fração vaporizada por interpolação linear: $\alpha = \frac{P - P_B}{P_O - P_B}$ II. Estimativas dos coeficientes de atividade: $\gamma_i = \alpha(\gamma_i^O - \gamma_i^B) + \gamma_i^B$ III. Contador de iterações: $\text{ite} = 1$ IV. Método de Newton-Raphson $K_i = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P}$ V. Cálculo da constante de equilíbrio:	
---	--

	$F = \sum_{i=1} \frac{z_i (K_i - 1)}{(K_i - 1)\alpha + 1}$
7. Cálculo da função objetivo:	
8. Teste de convergência:	
L1 = ite $\geq$ itemax	
L2 = F < tol	
SE L1 ou L2 ENTÃO Parar o procedimento	
	$F' = - \sum_{i=1} \frac{z_i (K_i - 1)^2}{[1 + \alpha (K_i - 1)]^2}$
9. Cálculo da derivada da função:	
	$\alpha = \alpha - \frac{F}{F'}$
10. Atualização a fração de vapor via Newton-Raphson:	
	$x_i = \frac{z_i}{1 + \alpha (K_i - 1)}$
11. Cálculos das frações molares da fase líquida:	
	$x_i = \frac{x_i}{\sum x_i}$
12. Normalizar as frações molares da fase líquida:	
	$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \alpha (K_i - 1)}$
13. Cálculos das frações molares da fase vapor:	
14. Atualizações dos coeficientes de atividade usando o método UNIFAC para os novos x_i e T .	
15. Atualização do contador: It = ite + 1	
Repita o método de Newton até que uma das condições de convergência seja verdadeira. As opções de saída são:	
L1 = Verdadeiro, o sistema não atingiu convergência.	
L2 = Verdadeiro o sistema atingiu convergência.	
SENÃO	
As duas fases não existem no ELV	
FIM SE	

2.5.3 - MODELAGEM MATEMÁTICA PARA FLASH ESPECIFICANDO PRESSÃO E FRAÇÃO DE VAPOR V/F

Neste caso, os dados disponíveis são:

- Alimentação: $(N+2)$ variáveis (Fluxo molar ou mássico, $N - 1$ frações molares, a temperatura e a pressão de alimentação).
- Especificações Adicionais: P e $\alpha = V/F$ do vaso de *flash*.

A modelagem matemática é análoga à descrita para o flash isotérmico. Portanto, a função objetivo pode ser escrita como:

$$F = \sum_{i=1}^N \left[\frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \alpha (K_i - 1)} \right] = \sum_{i=1}^N \frac{f_i}{g_i} \quad (2.43)$$

Onde $f_i = z_i (K_i - 1)$ e $g_i = 1 + \alpha (K_i - 1)$.

A dependência funcional da Equação (2.43) é a temperatura e as frações molares das espécies na fase líquida, pois $K_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$. Inicialmente, toma-se $x_i = z_i$ para $i = 1, 2, \dots, N$. Partindo de uma combinação linear da temperatura das espécies puras na pressão do vaso, a temperatura do vaso pode ser estimada. Assim, todas as variáveis da Equação (2.43) são conhecidas, obtendo-se a função F . Se a função F é igual a zero, o sistema converge. Caso contrário, deve calcular $x_i = \frac{z_i}{1 + \alpha (K_i - 1)}$ e atualizar a temperatura via método de Newton-Raphson. O processo é repetido até que a função F seja aproximadamente igual a zero.

O método de Newton-Raphson necessita da derivada da função. Assim:

$$\frac{dF}{dT} = \sum_{i=1}^N \frac{g_i \frac{df_i}{dT} - f_i \frac{dg_i}{dT}}{g_i^2} \quad (2.44)$$

Onde:

$$\frac{df_i}{dT} = \frac{z_i K_i B_i}{(T + C_i)^2} \quad (2.45)$$

$$\frac{dg_i}{dT} = \frac{\alpha K_i B_i}{(T + C_i)^2} \quad (2.46)$$

O procedimento computacional para o flash especificando P e a fração de vapor é apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 - Flash P e α : Lei de Raoult Modificada

1. Entrada de dados:
- Alimentação: $z_1, z_2, \dots, z_{N-1}$ - Vaso de flash: P e α
2. Variáveis do procedimento iterativo: Itemax = 100 e Tol = 1×10^{-8}
3. Estimativa inicial da temperatura:
- Temperatura de saturação dos componentes na pressão P: $T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$ - Estimativa da temperatura: $T = \sum_{i=1}^N z_i T_i^{sat}$
4. Estimativas iniciais das frações molares da fase líquida: $x_i = z_i$
5. Contador de iterações: ite = 1
6. Método de Newton:
Faça
- Determine $P_i^{sat} = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right)$ na temperatura T - Cálculos dos coeficientes de atividade usando o UNIFAC para T e x_i - Calcule a constante de equilíbrio: $K_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$ - Composição do líquido: $x_i = \frac{z_i}{1 + \alpha(K_i - 1)}$ - Normalizar as frações molares da fase líquida: $x_i = \frac{x_i}{\sum x_i}$ - Composição do vapor: $y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \alpha(K_i - 1)}$ - Calcule as funções auxiliares: $f_i = z_i(K_i - 1)$ e $g_i = 1 + \alpha(K_i - 1)$ - Calcule a função objetivo: $F = \sum_{i=1}^N \frac{f_i}{g_i}$ - Crítérios de parada do procedimento iterativo: L1 = ite $\geq$ itemax L2 = $F < \text{Tol}$
Se (L1 ou L2) Parar o procedimento iterativo
- Calcule as derivadas: $\frac{df_i}{dT} = \frac{z_i K_i B_i}{(T + C_i)^2}$ e $\frac{dg_i}{dT} = \frac{\alpha K_i B_i}{(T + C_i)^2}$ - A derivada da função: $F' = \sum_{i=1}^N \frac{g_i \frac{df_i}{dT} - f_i \frac{dg_i}{dT}}{g_i^2}$ - Atualização dos valores: $T = T - F/F'$ - Atualização do contador de iteração ite = ite + 1
Fim faça

2.5.4 - MODELAGEM MATEMÁTICA PARA FLASH ESPECIFICANDO TEMPERATURA E FRAÇÃO DE VAPOR V/F

Neste caso, os dados disponíveis são:

- Alimentação: $(N+2)$ variáveis (Fluxo molar ou mássico, $N - 1$ frações molares, a temperatura e a pressão de alimentação)
- Especificações Adicionais: T e $\alpha = V/F$ do vaso de flash.

A modelagem matemática é análoga à descrita para o flash isotérmico. Portanto, a função objetivo pode ser escrita como

$$F = \sum_{i=1}^N \left[\frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \alpha (K_i - 1)} \right] = \sum_{i=1}^N \frac{f_i}{g_i} \quad (2.47)$$

Onde:

$$f_i = z_i (K_i - 1) \quad (2.48)$$

$$g_i = 1 + \alpha (K_i - 1) \quad (2.49)$$

A dependência funcional da Equação (2.43) é a pressão e as frações molares das espécies na fase líquida, pois $K_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$. Inicialmente, toma-se $x_i = z_i$ para $i = 1, 2, \dots, N$.

Partindo de uma combinação linear das pressões das espécies puras na temperatura do vaso T , a pressão do vaso pode ser estimada. Assim, todas as variáveis da Equação (2.47) são conhecidas, obtendo-se a função F . Se a função F é igual a zero, o sistema converge. Caso contrário, deve calcular $x_i = \frac{z_i}{1 + \alpha (K_i - 1)}$ e atualizar a pressão via método de Newton-Raphson. O processo é repetido até que a função F seja aproximadamente igual a zero.

O método de Newton-Raphson necessita da derivada da função. Assim:

$$\frac{dF}{dT} = \sum_{i=1}^N \frac{g_i \frac{df_i}{dT} - f_i \frac{dg_i}{dT}}{g_i^2} \quad (2.50)$$

Onde:

$$\frac{dK_i}{dP} = -\frac{K_i}{P} \quad (2.51)$$

$$\frac{df_i}{dP} = z_i \frac{dK_i}{dP} \quad (2.52)$$

$$\frac{dg_i}{dP} = \alpha \frac{dK_i}{dP} \quad (2.53)$$

O procedimento computacional para o flash especificando T e a fração de vapor é apresentado no Quadro 3.

Quadro 3- Rotina para flash especificando T e α : Lei de Raoult Modificada

Continua

1. Entrada de dados: • Alimentação: $z_1, z_2, \dots, z_{N-1}$ • Vaso de flash: T e α 2. Variáveis do procedimento iterativo: Itemax = 100 e Tol = 1×10^{-8} 3. Cálculos das pressões de vapor das espécies: $P_i^{sat} = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right)$ 4. Estimativa da pressão: $P = \sum_{i=1}^N z_i P_i^{sat}$ 5. Estimativas iniciais das frações molares da fase líquida: $x_i = z_i$ 6. Contador de iterações: ite = 1 7. Método de Newton: Faça – Cálculos dos coeficientes de atividade usando o método UNIFAC usando o novo T e x_i – Cálculo a constante de equilíbrio: $K_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$ – Composição do líquido: $x_i = \frac{z_i}{1 + \alpha(K_i - 1)}$ – Normalizar as frações molares da fase líquida: $x_i = \frac{x_i}{\sum x_i}$ – Composição do vapor: $y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \alpha(K_i - 1)}$ – Cálculos as funções auxiliares: $f_i = z_i(K_i - 1)$ e $g_i = 1 + \alpha(K_i - 1)$ – Cálculo da função objetivo: $F = \sum_{i=1}^N \frac{f_i}{g_i}$ – Critérios de parada do procedimento iterativo: L1 = ite $\geq$ itemax L2 = F < Tol – Se (L1 ou L2) Parar o procedimento iterativo – Calcule as derivadas: $\frac{dK_i}{dP} = -\frac{K_i}{P}$, $\frac{df_i}{dP} = z_i \frac{dK_i}{dP}$ e $\frac{dg_i}{dP} = \alpha \frac{dK_i}{dP}$

– A derivada da função: $F' = \sum_{i=1}^N \frac{g_i \frac{df_i}{dT} - f_i \frac{dg_i}{dT}}{g_i^2}$ – Atualização dos valores: $P = P - F/F'$ – Atualização do contador de iteração $ite = ite + 1$ Fim faça

2.6 - PROPRIEDADES CRÍTICAS, TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO E TEMPERATURA DE FUSÃO

REID et al. (1987), POLING et al. (2001) e TESTER e MODELL (1997) descrevem as equações e os parâmetros desenvolvidos por Joback e modificados por Lyndersen para a contribuição dos grupos funcionais que predizem as seguintes propriedades: a) propriedades críticas; b) temperatura normal; c) temperatura de fusão. As relações propostas são:

- Temperatura crítica:

$$T_c = T_b \left[0,584 + 0,965 \sum_j v_j \Delta_{Tj} - \left(\sum_j v_j \Delta_{Tj} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.54)$$

Onde T_c em kelvins, T_b é a temperatura normal de ebulição. Δ_{Tj} é uma constante característica do grupo funcional j e v_j é a quantidade de grupos do tipo j na molécula.

- Pressão crítica:

$$P_c = \left(0,113 + 0,0032 n_A - \sum_j v_j \Delta_{Pj} \right)^{-2} \quad (2.55)$$

Onde P_c em bar, n_A é o número de átomos da molécula e Δ_{Pj} é uma constante característica do grupo funcional j e v_j é a quantidade de grupos do tipo j na molécula

- Volume crítico:

$$V_c = 17,5 + \sum_j v_j \Delta_{Vj} \quad (2.56)$$

Onde V_c em cm^3/mol e Δ_{Vj} é uma constante característica do grupo funcional j e v_j é a quantidade de grupos do tipo j na molécula.

- Temperatura normal de ebulição:

$$T_b = 178 + \sum_j v_j \Delta_{bj} \quad (2.57)$$

Onde T_b em kelvins e Δ_{bj} é uma constante característica do grupo funcional j e v_j é a quantidade de grupos do tipo j na molécula.

- Temperatura de fusão:

$$T_f = 122 + \sum_j v_j \Delta_{fj} \quad (2.58)$$

Onde T_f em kelvins e Δ_{fj} é uma constante característica do grupo funcional j e v_j é a quantidade de grupos do tipo j na molécula.

- Energia livre de Gibbs de formação:

$$\Delta G_f^\circ \Big|_{298,15 \text{ K}} = 53,88 + \sum_j v_j \Delta_{Gj} \quad (2.59)$$

$$\Delta H_f^\circ \Big|_{298,15 \text{ K}} = 68,29 + \sum_j v_j \Delta_{Hj} \quad (2.60)$$

Onde $\Delta H_f^\circ \Big|_{298,15 \text{ K}}$ em kJ/mol. Δ_{Hj} é uma constante característica do grupo funcional j e v_j é a quantidade de grupos do tipo j na molécula.

- Capacidade calorífica a pressão constante:

$$C_p^0 = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (2.61)$$

Onde C_p^0 em J/mol.K. Os coeficientes da Equação (8) são obtidos por contribuição de grupos funcionais através das seguintes relações:

- Coeficientes do Polinômio:

$$A = \sum_j v_j \Delta_{aj} - 37,93 \quad (2.62)$$

$$B = \sum_j v_j \Delta_{bj} + 0,210 \quad (2.63)$$

$$C = \sum_j n_j \Delta_{cj} - 3,91 \times 10^{-4} \quad (2.64)$$

$$D = \sum_j n_j \Delta_{dj} + 2,06 \times 10^{-7}$$

Onde v_j é a quantidade de grupos funcionais j na molécula.

As constantes características dos grupos funcionais Δ_{Tj} , Δ_{Pj} , Δ_{Vj} , Δ_{Tbj} , Δ_{Tfj} , Δ_{Gj} , Δ_{Hj} , Δ_{af} , Δ_{bf} , Δ_{cf} e Δ_{df} são fornecidas por Reid *et al.* (1987) e Poling *et al.* (2001).

2.7 - PRESSÃO DE VAPOR

2.7.1 - MÉTODO ESTADOS CORRESPONDENTS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS (CSGC)

LI *et al.* (1994) desenvolveram uma metodologia que combina a lei dos estados correspondentes com a contribuição de grupos funcionais para a predição da pressão de vapor. Os parâmetros de contribuição de 117 grupos funcionais foram obtidos correlacionando 6540 pontos de referências de pressões de vapor experimentais para 462 compostos, incluindo alcanos, alcenos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos halogenados e compostos contendo oxigênio, enxofre e nitrogênio.

Os resultados previstos para pressão de vapor mostram que a equação proposta em função da temperatura de ponto de ebulição normal apresentou-se satisfatória. Além disso, ela se adequa a compostos polares e de elevado número de carbono. Podendo ser extrapolada para altas pressões de vapor de vários compostos.

$$\ln P_r^* = A - \frac{B}{T_r^*} + C \ln T_r^* + D T_r^{*6} \quad (2.65)$$

Os parâmetros e constantes envolvidas na Equação (2.65) são apresentados no Quadro 4 .

Quadro 4 – Parâmetros envolvidos na Equação (2.65)

$P_r^* = \frac{P}{P_c}$ $A = -35Q$ $C = 42Q + \alpha_c$ $Q = K(a - \alpha_s)$ $K = B_1 + C_1 H$ $\psi_b = 35 + \frac{36}{T_{br}^*} + 42 \ln T_{br}^* - T_{br}^{*6}$	$T_r^* = \frac{T}{T_c}$ $B = -36Q$ $D = -Q$ $\alpha_c = \frac{aK\psi_b + \ln(P_c^* / 101,325)}{K\psi_b - \ln T_{br}^*}$ $H = \frac{T_{br}^* \ln(P_c^* / 101,325)}{1 - T_{br}^*}$ $T_{br}^* = \frac{T_b}{T_c}$
---	---

No método CSGC (Corresponding States With Group Contribution), as equações que definem temperatura crítica e pressão crítica assumem uma nova configuração:

$$T_c^* = \frac{T_b}{A_T + B_T \sum_i^M n_i \Delta_{T_i} + C_T \left(\sum_i^M n_i \Delta_{T_i} \right)^2 + D_T \left(\sum_i^M n_i \Delta_{T_i} \right)^3} \quad (2.66)$$

e

$$P_c^* = \frac{101,325 \ln T_b}{A_P + B_P \sum_i^M n_i \Delta_{P_i} + C_P \left(\sum_i^M n_i \Delta_{P_i} \right)^2 + D_P \left(\sum_i^M n_i \Delta_{P_i} \right)^3} \quad (2.67)$$

Onde Δ_{T_i} e Δ_{P_i} são os valores da contribuição de grupos para a temperatura crítica T_c^* (K) e pressão crítica P_c^* (kPa) de cada composto. T_b (K) é a temperatura de ebulição normal do composto. A_T , B_T , C_T , D_T e A_P , B_P , C_P , D_P são constantes adimensionais determinadas experimentalmente a partir da pressão de vapor saturado.

2.8 - MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS DOS ESTADOS CORRESPONDENTES PARA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

LI *et al.* (1997) desenvolveram duas equações, a partir do método de contribuição de grupos de estados correspondentes (CSGC), que predizem a entalpia de vaporização a diferentes temperaturas. As estimativas precisas de entalpias de vaporização de compostos puros são dadas pela equação CSGC-HW1, que requer o ponto de ebulição normal e a entalpia experimental de vaporização do composto no ponto de ebulição, ΔH_v (kJ/mol), como mostra a Equação (2.68).

$$\Delta H_v = \Delta H_b \left(\frac{1 - T_r^*}{1 - T_{br}^*} \right)^q \quad (2.68)$$

Onde $T_r^* = \frac{T}{T_c^*}$, $T_{br}^* = \frac{T_b}{T_c^*}$ e $q = aT_{br}^* + b$. T_b (K) é a temperatura de ebulição normal do composto.

Nas equações acima, T_{br} é o ponto de ebulição normal do composto, ΔH_b (kJ/mol) é a entalpia de vaporização no ponto de ebulição normal, T_c^* (K) é a temperatura crítica do composto, que pode ser avaliada pela contribuição de grupo na Equação (2.69).

$$T_c^* = \frac{T_b}{A_T + B_T \sum_i^M n_i \Delta_{T_i} + C_T \left(\sum_i^M n_i \Delta_{T_i} \right)^2 + D_T \left(\sum_i^M n_i \Delta_{T_i} \right)^3} \quad (2.69)$$

Onde Δ_{T_i} e Δ_{P_i} são os valores da contribuição de grupos para a temperatura crítica T_c^* (K) e pressão crítica P_c^* (kPa) de cada composto. A_T, B_T, C_T, D_T e A_P, B_P, C_P, D_P são constantes determinadas experimentalmente utilizando a entalpia de vaporização. As constantes a e b são determinadas a partir de dados experimentais da entalpia de vaporização.

Se a entalpia normal de ebulição, ΔH_b , não estiver disponível, a mesma pode ser estimada por:

$$\Delta H_b^* = cRT_c^* T_{br}^* \frac{\ln \left(\frac{P_c^*}{101,325} \right) + d}{e + T_{br}^*} \quad (2.70)$$

Na equação acima, a temperatura crítica assumida T_c^* (K) é avaliada pela Eq. (2.69), a constantes e é determinada a partir de dados experimentais da entalpia de vaporização e P_c^* (kPa) é a pressão crítica assumida do composto, que também é avaliada pela seguinte equação de contribuição de grupo:

$$P_c^* = \frac{101,325 \ln T_b}{A_p + B_p \sum_i^M n_i \Delta_{p_i} + C_p \left(\sum_i^M n_i \Delta_{p_i} \right)^2 + D_p \left(\sum_i^M n_i \Delta_{p_i} \right)^3} \quad (2.71)$$

2.9 - TENSÃO SUPERFICIAL (CSGC- ST1 E CSGC- ST2)

Li *et al.* (1995) utilizando também o método de contribuição de grupos de estados correspondentes (CSGC), desenvolveram duas novas equações (CSGC-ST1 e CSGC-ST2) para estimar tensões superficiais.

Os parâmetros de contribuição de grupo para 86 grupos foram obtidos correlacionando os dados experimentais de tensão superficial a diferentes temperaturas (3699 pontos de referência) de 427 substâncias puras, incluindo vários alcanos, alcenos, hidrocarbonetos ciclo-, aromáticos e oxigenados, bem como compostos contendo enxofre, nitrogênio. Os resultados apresentados por Li *et al.* (1995), mostraram que os novos modelos apresentam estimativas precisas.

Observa-se na Equação 2.46 que o método CSGC-ST1, requer apenas dados de ponto de ebulição normal das substâncias, para estimar com precisão as tensões superficiais de substâncias puras a diferentes temperaturas.

$$\sigma = \left(\frac{P_c^*}{101,325} \right)^a (T_c^*)^b (c\alpha_c - d)(1 - T_r^*)^e \quad (2.72)$$

Onde

$$\alpha_c = f \left(1 + \frac{T_{br}^* \ln(P_c^* / 101,325)}{1 - T_{br}^*} \right) \quad (2.73)$$

$$T_r^* = \frac{T}{T_c^*} \quad (2.74)$$

$$T_{br}^* = \frac{T_b}{T_c^*} \quad (2.75)$$

σ ($10^{-3}N/m$) é a tensão superficial, e T_b é a temperatura normal de ebulição, T_c^* (K) e P_c^* (kPa) são, respectivamente, temperatura crítica e pressão crítica, sendo calculadas pela seguinte equação de contribuição de grupo (LI *et al.*, 1994).

$$T_c^* = \frac{T_b}{A_T + B_T \sum_i^M n_i \Delta_{T_i} + C_T \left(\sum_i^M n_i \Delta_{T_i} \right)^2 + D_T \left(\sum_i^M n_i \Delta_{T_i} \right)^3} \quad (2.76)$$

e

$$P_c^* = \frac{101,325 \ln(T_b - 273,15)}{A_p + B_p \sum_i^M n_i \Delta_{p_i} + C_p \left(\sum_i^M n_i \Delta_{p_i} \right)^2 + D_p \left(\sum_i^M n_i \Delta_{p_i} \right)^3} \quad (2.77)$$

Por outro lado, se os dados de tensão superficial a 20 ° C estiverem disponíveis, a equação CSGC-ST2 produz estimativas com maior precisão. Matematicamente o método CSGC-ST2 é proposto pela equação (2.78).

$$\sigma = \sigma_{20} \left(\frac{1 - T_r^*}{1 - T_{r,20}^*} \right)^g \quad (2.78)$$

Onde σ_{20} ($10^{-3}N/m$) é a tensão superficial da substância a 20°C; $T_{r20} = 293,15/T_c^*$, T_c^* (K) é a temperatura crítica calculada pela Equação (2.76); Δ_{Ti} e Δ_{Pi} são os valores da

contribuição de grupos para a temperatura crítica. A_T , B_T , C_T , D_T e A_P , B_P , C_P , D_P são constantes adimensionais.

2.10 - VOLUME E ÁREA DE VAN DER WAALS

Segundo Costa (2017), para moléculas poliatômicas, o volume e a área de van der Waals são estimados usando o método proposto por Bondi (1968). Este método utiliza o conceito de contribuição de grupos funcionais para as predições das propriedades de uma substância (volume, área, entalpia padrão de vaporização, momento dipolo, etc). Estas propriedades são determinadas por meio de uma combinação de grupos estruturais, tais como CH_3 , OH , CO e outros que quando adicionados formam a molécula.

As correlações para o volume e para a área de van der Waals das moléculas são:

- Volume de van der Waals:

$$V_{vdw} = \sum_{i=1}^N (V_G)_i \quad (2.79)$$

- Área de van der Waals:

$$A_{vdw} = \sum_{i=1}^N (A_G)_i \quad (2.80)$$

Onde $(V_G)_i$ e $(A_G)_i$ são, respectivamente, a contribuição individual do grupo funcional i para o volume e para a área da molécula.

No modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical), a parte combinatorial (parte entrópica) é determinada pela composição, pelo tamanho e pela forma das moléculas. No modelo UNIFAC, a parte combinatorial (parte entrópica) é determinada pela composição, pelo tamanho e pela forma dos grupos funcionais. Observe que ambos os métodos requerem informações sobre as estruturas moleculares. Estas informações estruturais das moléculas e dos grupos funcionais são fornecidas através do volume e da área de van der Waals para cada grupo funcional. Fredenslund *et al.* (1975) utilizaram a metodologia empregada por Abrams e Prausnitz (1975) para as determinações dos parâmetros de volume e de área para cada grupo funcional. Assim:

- UNIFAC:

$$R_k = \frac{(V_{vdw})_k}{V_{vdw}^{CH_2}} = \frac{(V_{vdw})_k}{15,17} \quad (2.81)$$

$$Q_k = \frac{(A_{vdw})_k}{A_{vdw}^{CH_2}} = \frac{(A_{vdw})_k}{2,5 \times 10^9} \quad (2.82)$$

Onde V_{vdw} e A_{vdw} são, respectivamente, o volume e a área de van der Waals. O subscrito k identifica o grupo funcional e o sobrescrito CH_2 significa o grupo metileno no polietileno.

- UNIQUAC:

$$r = \frac{V_{vdw}}{V_{vdw}^{CH_2}} = \frac{V_{vdw}}{15,17} \quad (2.83)$$

$$q = \frac{A_{vdw}}{A_{vdw}^{CH_2}} = \frac{A_{vdw}}{2,5 \times 10^9} \quad (2.84)$$

Onde V_{vdw} e A_{vdw} são, respectivamente, o volume e a área de van der Waals da molécula. O sobrescrito CH_2 significa o grupo metileno no polietileno.

3 - DESENVOLVIMENTO DO APLICATIVO EXCEL-VBA

Para o desenvolvimento do aplicativo proposto foi realizada uma vasta pesquisa bibliográfica, com a finalidade de catalogar os parâmetros de contribuição de grupos funcionais, e criar bancos de dados necessários a predição das propriedades termodinâmica e físicas. A Tabela 3.1, mostra em resumo, todas as propriedades utilizadas nessa dissertação, assim como, suas respectivas referências.

Tabela 3.1 - Propriedades e referências bibliográficas dos métodos preditivos

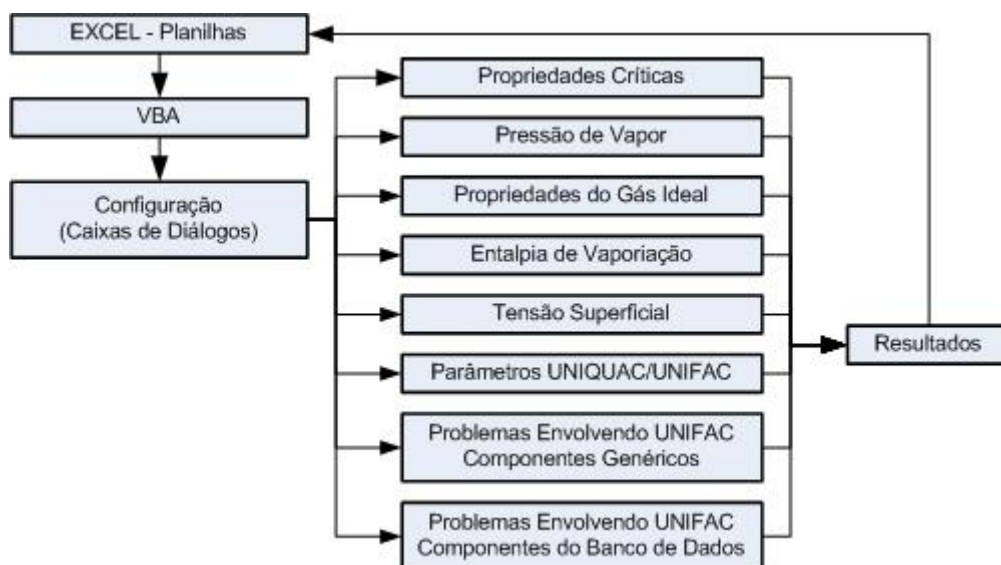
Propriedades	Referência
Propriedades críticas: volume crítico, temperatura crítica e pressão crítica.	Joback e Reid (1987)
Temperatura normal de ebulição e temperatura de fusão.	Joback e Reid (1987)
Propriedades dos gases ideais: entalpia formação, energia livre de Gibbs de formação e coeficientes da equação polinomial da capacidade calorífica.	Joback e Reid (1987)
Pressão de vapor	Li et al. (1994)
Entalpia de vaporização	Li et al. (1997)
Tensão superficial	Li et al. (1995)
Equilíbrio líquido-vapor: estimativa do coeficiente de atividade a diluição infinita; desvios em relação à lei de Raoult; bolha T, bolha P, orvalho T e orvalho P e flash.	UNIFAC

A metodologia adotada para o desenvolvimento do aplicativo EXCEL/VBA propostos é esquematizada na Figura 3.1. O ponto de partida do desenvolvimento foi a catalogação dos parâmetros dos grupos funcionais em 9 planilhas descritas a seguir.

- Planilha BancoCritica: contém 40 grupos funcionais e seus valores de contribuição para as propriedades críticas, temperatura normal de ebulição e temperatura de fusão do método preditivo de Joback.

- Planilha BancoPV: contém 117 grupos funcionais e seus valores de contribuição da pressão de vapor de espécies orgânicas do método preditivo proposto por Li et al. (1994).
- Planilha BancoGid: contém 40 grupos funcionais e seus valores de contribuição para a entalpia de formação, energia livre de Gibbs de formação e constantes da capacidade calorífica dos gases ideais do método preditivo de Joback.
- Planilha BancoDH: contém 76 grupos funcionais e seus valores de contribuição para a entalpia de vaporização das espécies orgânicas do método preditivo proposto por Li et al. (1997).
- Planilha BancoTS: contém 86 grupos funcionais e seus valores de contribuição para a tensão superficial das espécies orgânicas do método preditivo proposto por Li et al. (1996).
- Planilha BancoBondi: contém 21 grupos funcionais e seus valores de contribuição para o volume e área de van der Waals e estimativas dos parâmetros de volume e área do método UNIQUAC (moléculas) e UNIFAC (grupos funcionais) do método preditivo proposto por Bondi (1968).
- Planilha Parâmetro UNIFAC: contém 108 grupos funcionais e os valores dos parâmetros de volume e de área de van der Waals de cada grupo funcional da metodologia proposta por Fredenslund et al. (1975).
- Planilha Interc_UNIFAC: contém uma matriz 50 por 50 contendo os valores da interação binária entre grupos funcionais principais da metodologia proposta por Fredenslund et al. (1975).
- Planilha BD Antoine: contém os valores das constantes A, B e C de 165 espécies químicas mais usuais no processamento químico e petroquímico da equação de pressão de vapor de Antoine .

Figura 3.1 - Esquema de Programação



O passo seguinte foi criar uma planilha denominada de Configura que contém um botão de controle de formulário que realiza a ligação da planilha com o VBA. Esta planilha também é utilizada para suprir algumas informações do aplicativo, receber os valores de entrada de dados e os cálculos relativos a um determinado tipo de problema escolhido pelo o usuário.

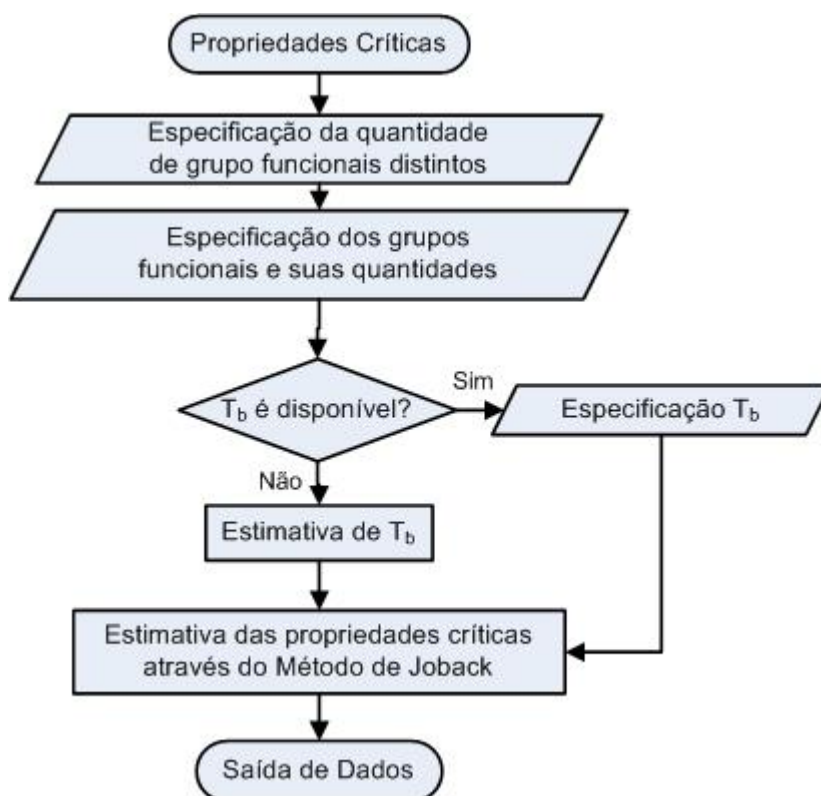
O botão de controle de formulário quando transfere o controle para o VBA, caixas de diálogos são apresentadas de forma que o usuário escolha um determinado problema para ser resolvido. Os problemas propostos no aplicativo são mostrados na Figura 3.1 e descritos nos tópicos seguintes.

I. Propriedades Críticas

O fluxograma do módulo para estimativa de propriedades críticas pode ser visto na Figura 3.2.

A estimativa de propriedades críticas através do método de Joback se inicia pela especificação da quantidade de grupos funcionais distintos necessários para representar a molécula. Posteriormente, definem-se os grupos funcionais presentes e suas respectivas quantidades. Prossegue-se então com a especificação/estimativa da temperatura normal de ebulição, T_b . Caso haja valores experimentais disponíveis para T_b , é exibida uma caixa de diálogo onde o usuário pode informar esse valor. Caso contrário, o valor de T_b é estimado através do método de Joback. De posse desses dados o aplicativo realiza os cálculos através das equações apresentadas no item 2.5 e fornece a saída de dados para o usuário.

Figura 3.2 - Fluxograma do módulo para estimativa de propriedades críticas

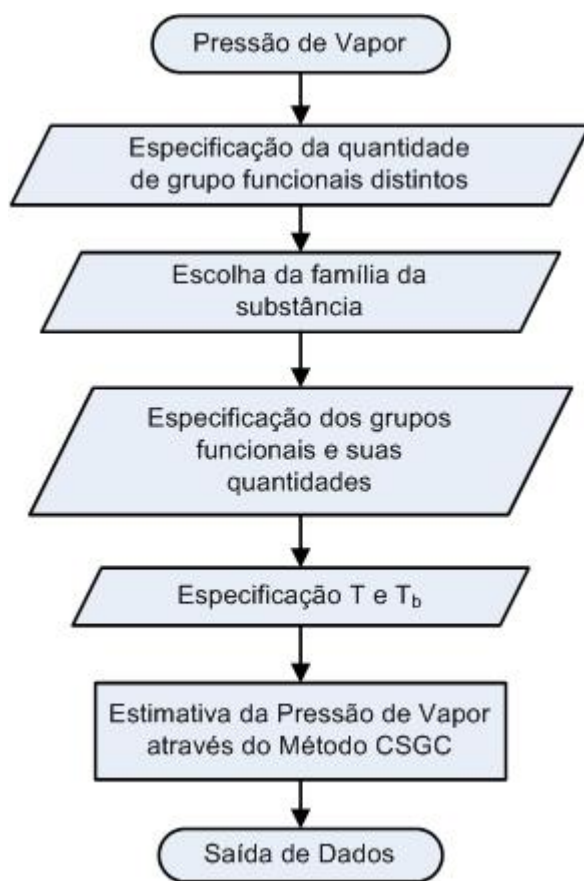


II. Pressão de vapor

O fluxograma do módulo para estimativa da pressão de vapor pode ser visto na Figura 3.3.

O primeiro passo, para a realização de estimativas de pressão de vapor através do método CSGC, consiste em especificar a quantidade de grupos funcionais diferentes necessários à representação da molécula. Em seguida, é necessário informar a família química a qual a substância pertence, os grupos funcionais que compõem a substância e suas respectivas quantidades. Por fim deve-se informar a temperatura, T , para a qual se deseja estimar a pressão de vapor e a temperatura normal de ebulição, T_b , que será utilizada nos cálculos. Com esses dados o aplicativo realiza os cálculos através das equações apresentadas no item 2.6 e exibe a saída de dados para o usuário.

Figura 3.3 - Fluxograma do módulo para estimativa da pressão de vapor

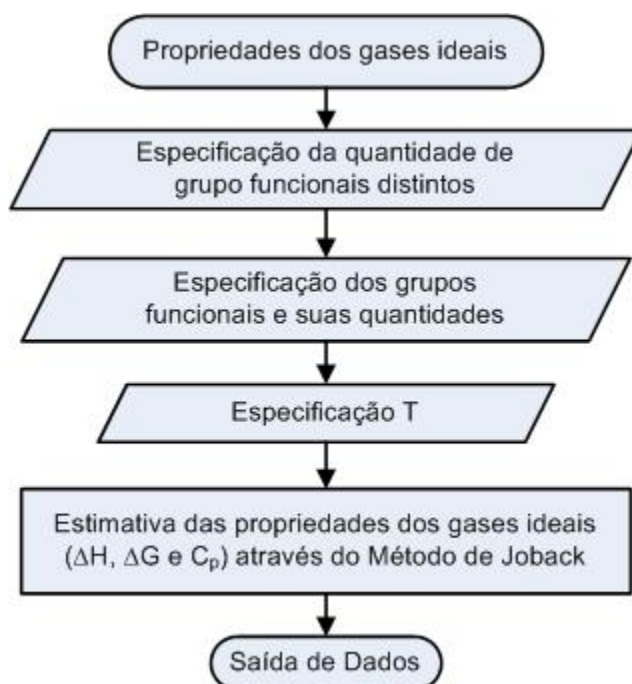


III. Propriedades dos gases ideais

O fluxograma do módulo para a estimativa das propriedades dos gases ideais está ilustrado na Figura 3.4.

As estimativas das propriedades dos gases ideais (ΔH° , ΔG° , C_p) através do método de Joback se iniciam pela especificação da quantidade de grupos funcionais diferentes presentes na molécula. Prossegue-se com a especificação dos grupos funcionais e suas respectivas quantidades. As propriedades de formação são estimadas a 25 °C (298,15 K). As constantes da representação polinomial do CP são independentes da temperatura. Entretanto, a variação de entalpia entre o estado de referência a 298,15 K e um determinado estado a temperatura T , o usuário deve fornecer esta temperatura

Figura 3.4 - Fluxograma do módulo para estimativa das propriedades dos gases ideais

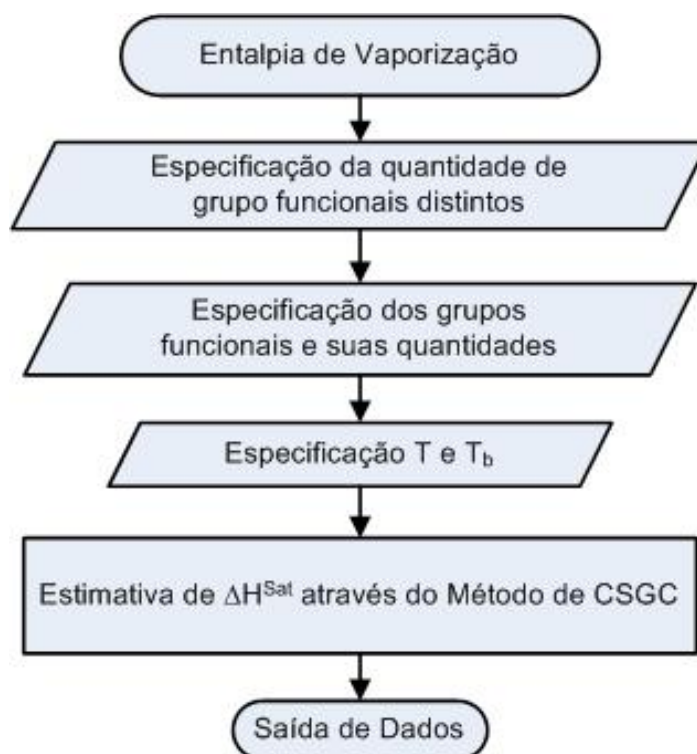


IV. Entalpia de vaporização

O fluxograma do módulo para a estimativa da entalpia de vaporização está representado na Figura 3.5.

No primeiro passo, para a realização de estimativas da entalpia de vaporização através do método CSGC, consiste em especificar a quantidade de grupos funcionais distintos necessários para representação da molécula. Em seguida é necessário informar quais os grupos funcionais presentes e suas respectivas quantidades. Por fim, especifica-se a temperatura, T , na qual se deseja estimar a entalpia de vaporização e a temperatura normal de ebulição, T_b , que será utilizada nos cálculos. De posse desses dados, o programa realiza as estimativas utilizando as equações apresentadas no item 2.7 e fornece a saída de dados ao usuário.

Figura 3.5 – Fluxograma do módulo para estimativa da entalpia de vaporização

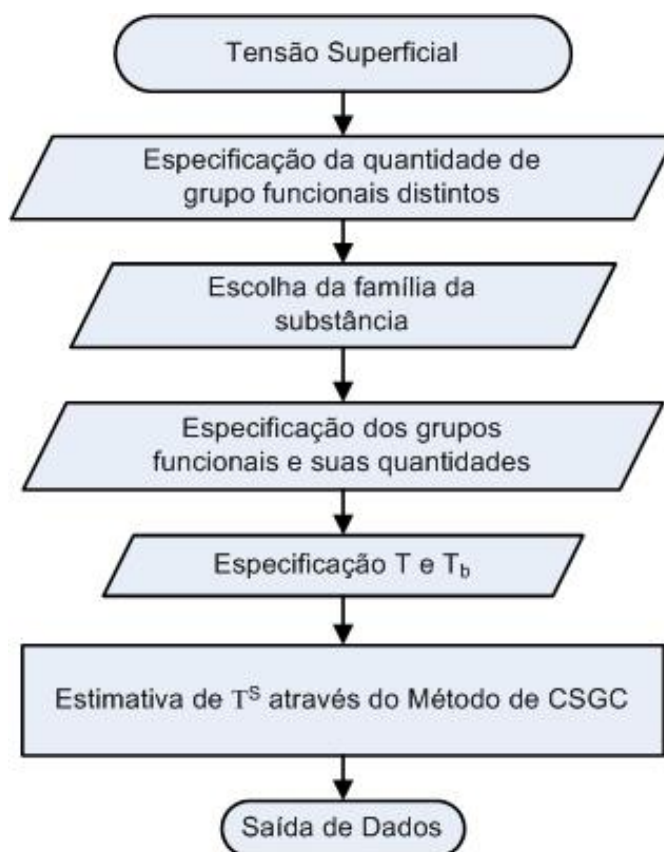


V. Tensão superficial

O fluxograma do módulo para a estimativa da tensão superficial está representado na Figura 3.6.

A estimativa da tensão superficial através da metodologia CSGC começa com a especificação da quantidade de grupos funcionais distintos presentes na substância. Após essa etapa, deve-se informar a família química a qual a substância pertence. Especificam-se então, os grupos funcionais presentes e suas respectivas quantidades. Por fim é necessário informar a temperatura, T, na qual se deseja estimar a tensão superficial e a temperatura normal de ebulição, T_b, que será utilizada nos cálculos. De posse desses dados, o programa realiza a estimativa utilizando as equações apresentadas no item 2.8 e exibe a saída de dados.

Figura 3.6 - Fluxograma do módulo para estimativa da tensão superficial



VI. Problemas envolvendo UNIFAC (componentes do banco de dados)

A primeira parte do desenvolvimento do módulo envolvendo o método de contribuição de grupos UNIFAC é constituída dos seguintes passos:

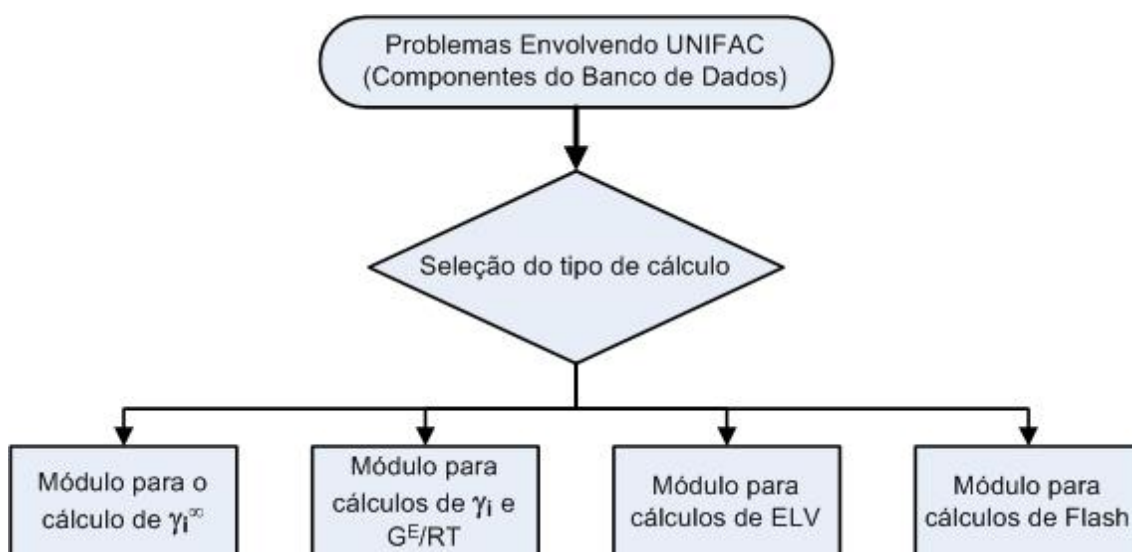
1. Foi criado um banco de dados com as constantes de Antoine de 165 espécies químicas comumente utilizados na indústria química e petroquímica.
2. As 165 espécies químicas foram separadas em 10 famílias de compostos orgânicos e 1 família de inorgânicos. As famílias são numeradas e identificadas no banco de dados das constantes de Antoine.
3. As quantidades de espécies de cada família são:
 - 11 alcanos com identificação, id = 1;
 - 13 alcenos com identificação, id = 2;
 - 17 alcoóis com identificação, id = 3;
 - 11 aldeídos e cetonas, identificação, id = 4;
 - 17 aromáticos, identificação, id = 5;

- 10 Alcanos cíclicos, identificação, id = 6;
 - 19 ácidos carboxílicos, éteres e ésteres, id = 7;
 - 19 halogenados orgânicos, id = 8
 - 2 inorgânicos (água e dissulfeto de carbono), id = 9;
 - 26 nitrogenados orgânicos, id = 10;
 - 20 outros (espécies não pertencentes as 10 famílias), id = 11
4. Cada espécie química foi representada através dos grupos UNIFAC. Por exemplo:
- Etano é representado por $N_{\text{Unifac}}(1) = 1$; $N_{\text{Unifac}}(2) = 1$ e $N_{\text{Unifac}}(15) = 1$. Esta especificação corresponde a $\text{CH}_3 = 1$ grupo; $\text{CH}_2 = 1$ grupo e $\text{OH} = 1$ grupo
 - Etilbenzeno é representado por $N_{\text{Unifac}}(1) = 1$; $N_{\text{Unifac}}(10) = 5$ e $N_{\text{Unifac}}(13) = 1$. Esta especificação corresponde a $\text{CH}_3 = 1$; $(\text{ACH}) = 5$ e $\text{ACCH}_2 = 1$. Observe que A identifica o anel aromático.

A segunda etapa é a criação de caixas de diálogos que permitem ao usuário escolher a quantidade de espécies químicas presentes em um determinado problema e, em seguida, especificar quais as substâncias que serão utilizadas na resolução do problema. Quando o usuário escolhe o nome de determinada espécie química é realizada uma procura no banco de dados para identificar a família e obter as constantes de Antoine. Com a identificação da família e o nome, a mesma é automaticamente representada por grupos funcionais.

A terceira etapa é representada no fluxograma do módulo da Figura 3.7.

Figura 3.7 - Fluxograma do módulo para resolução de problemas envolvendo UNIFAC



Esse módulo permite a realização de quatro tipos de cálculos distintos, são eles:

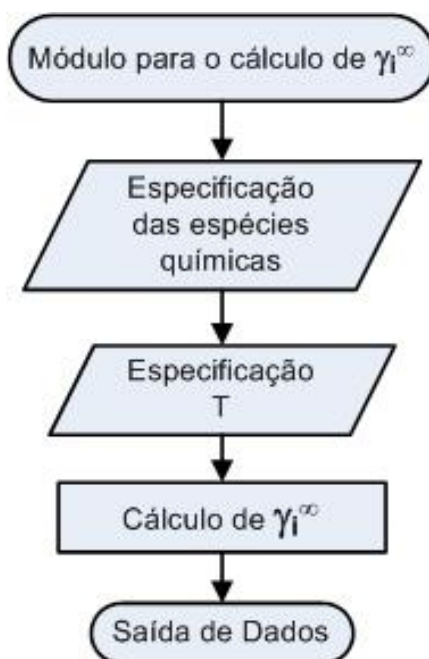
- ✓ Cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita – esse tipo de problema é resolvido utilizando o Módulo para o cálculo de γ_i^∞ ;
- ✓ Cálculo do coeficiente de atividade e da energia livre de Gibbs em excesso – essas estimativas são realizadas pelo Módulo para cálculos de γ_i e $G^E/(RT)$;
- ✓ Problemas de Equilíbrio Líquido-Vapor são resolvidos através do módulo para cálculos de ELV;
- ✓ Cálculos de Flash são efetuados com o auxílio do módulo para cálculos de Flash.

Esses quatro módulos serão descritos em detalhes nos tópicos seguintes.

i. Módulo para o cálculo de γ_i^∞

O fluxograma do módulo para o cálculo de γ_i^∞ pode ser visto na Figura 3.8.

Figura 3.8 - Fluxograma do módulo para o cálculo de γ_i^∞

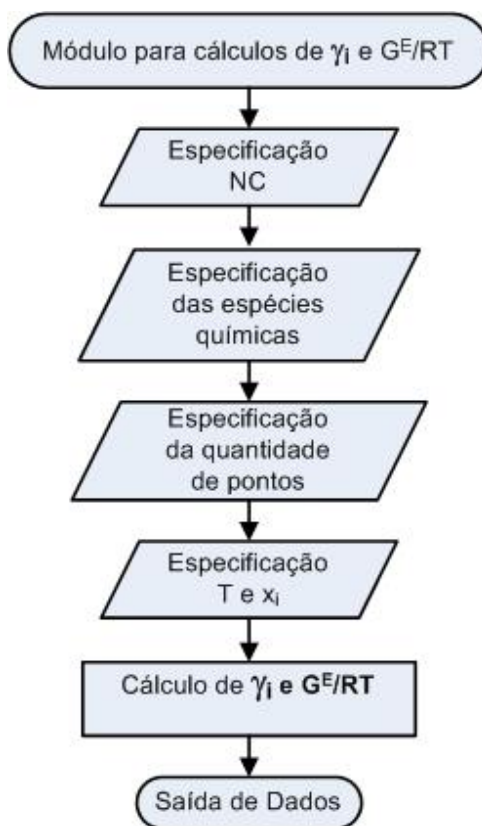


Esse módulo permite a estimativa do coeficiente de atividade à diluição infinita utilizando o modelo UNIFAC. O primeiro passo consiste em especificar as duas espécies químicas de interesse. Cada espécie escolhida é identificada através da procura da família no bando de dados. Obtendo-se as identificações, as espécies são automaticamente representadas por grupos funcionais. Na próxima etapa, o usuário fornece a temperatura do sistema, T e os cálculos são realizados usando as equações apresentadas no item 2.2 e codificadas em um subprograma VBA no aplicativo proposto. Os resultados finais são transportados dos locais de memória definidos no VBA para as células do EXCEL.

ii. Módulo para cálculos de γ_i e G^E/RT

O fluxograma do módulo para cálculos de γ_i e G^E/RT está ilustrado na Figura 3.9.

Figura 3.9 - Fluxograma do módulo para cálculos de γ_i e G^E/RT



A estimativa de γ_i e $G^E/(RT)$ principia-se com a caixa de diálogo que permite ao usuário escolher a quantidade de espécies químicas presentes em um determinado problema, *NC*. Em seguida, o aplicativo fornece a caixa de diálogo para a escolha das espécies químicas presentes no problema em questão. Cada espécie escolhida é identificada através da procura da família no banco de dados. Esta procura permite, também, obter as constantes da equação de pressão de vapor de Antoine. A partir das identificações, as espécies químicas são representadas automaticamente por grupos funcionais

Para sistemas multicomponentes, o aplicativo fornece estimativas de γ_i e $G^E/(RT)$ para um único ponto especificado pelo usuário. Para sistemas binários, o aplicativo fornece duas opções de cálculos: a) um único ponto e b) vários pontos (totalidade de 41 pontos). Para vários pontos, as curvas $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ e $G^E/(RT)$ em função da fração molar da espécie mais volátil são representadas no EXCEL.

iii. Módulo para cálculos de ELV

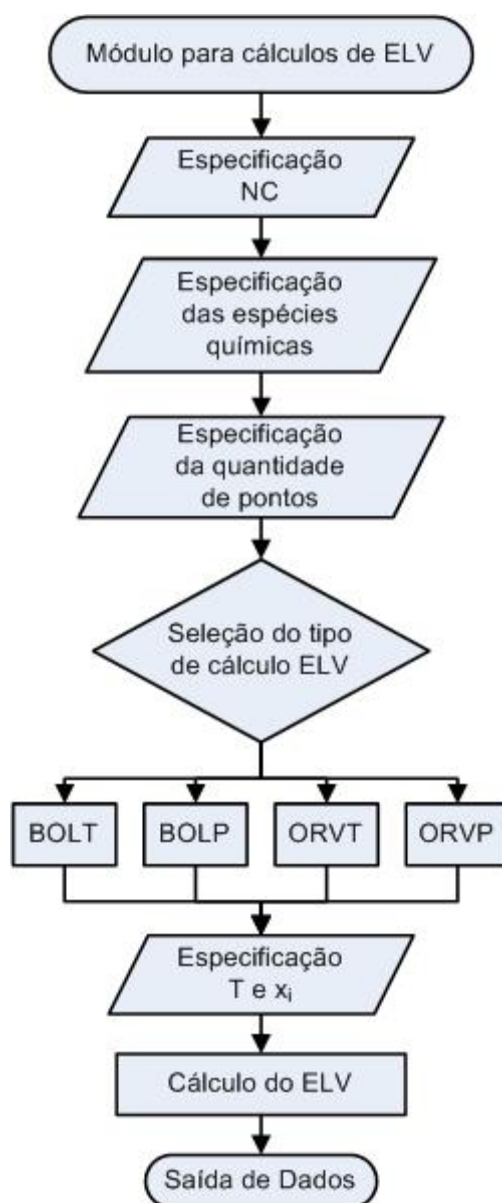
O fluxograma do módulo para cálculos de ELV pode ser observado na Figura 3.10.

Os cálculos de equilíbrio líquido-vapor principia-se com a caixa de diálogo que permite ao usuário escolher a quantidade de espécies químicas presentes em um determinado problema, *NC*. Em seguida, o aplicativo fornece a caixa de diálogo para a escolha das espécies químicas presentes no problema em questão. Cada espécie escolhida é identificada através da procura da família no banco de dados. Esta procura permite, também, obter as constantes da equação de pressão de vapor de Antoine. A partir das identificações, as espécies químicas são representadas automaticamente por grupos funcionais.

Para sistemas binários, os cálculos podem ser realizados para um único ponto ou para vários pontos usando o problema bolha T ou o problema bolha P. Para vários pontos (totalidade de 41 pontos) são plotados na planilha os seguintes diagramas:

- Curva de equilíbrio.
- Diagrama TXY.
- Devios em relação à lei de Raoult.
- Comportamento da fase líquida: $\ln \gamma_1$ versus x_1 , $\ln \gamma_2$ versus x_1 e G^E/RT versus x_1 .

Figura 3.10 - Fluxograma do módulo para cálculos de ELV



Um único ponto, os cálculos dependem da escolha do usuário do tipo de problema. As quatro opções são: bolha T (BOLT), bolha P (BOLP), orvalho T (ORVT), orvalho P (ORVP). Os problemas exigem as seguintes especificações:

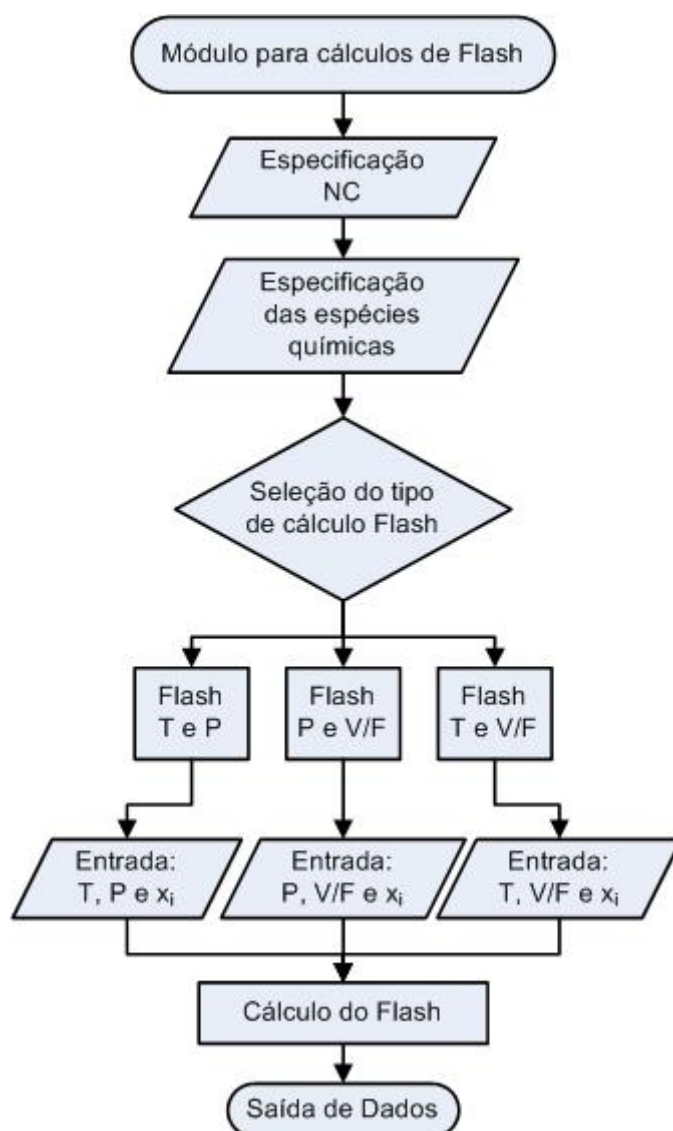
- Bolha T: o usuário deve especificar a pressão do sistema e $(N - 1)$ frações molares independentes da fase líquida. O aplicativo calcula a temperatura e $(N - 1)$ frações molares de fase vapor.
- Bolha P: o usuário deve especificar a temperatura do sistema e $(N - 1)$ frações molares independentes da fase líquida. O aplicativo calcula a pressão e $(N - 1)$ frações molares de fase vapor.

- Orvalho T: o usuário deve especificar a pressão do sistema e $(N - 1)$ frações molares independentes da fase vapor. O aplicativo calcula a temperatura e $(N - 1)$ frações molares de fase líquida.
- Orvalho P: o usuário deve especificar a temperatura do sistema e $(N - 1)$ frações molares independentes da fase vapor. O aplicativo calcula a pressão e $(N - 1)$ frações molares de fase líquida

iv. Módulo para cálculos de Flash

O fluxograma do módulo para cálculos de Flash está demonstrado na Figura 3.11.

Figura 3.11 - Fluxograma do módulo para cálculos de Flash



Na vaporização flash, o grau de liberdade do projetista é $N + 4$ variáveis. A alimentação do vaso de flash contribui com $N + 2$ variáveis (Vazão, $N - 1$ frações molares, pressão e temperatura da alimentação). As duas variáveis restantes são as que caracterizam os vários tipos de flash. Nesse trabalho, o usuário deve escolher entre três tipos de problemas:

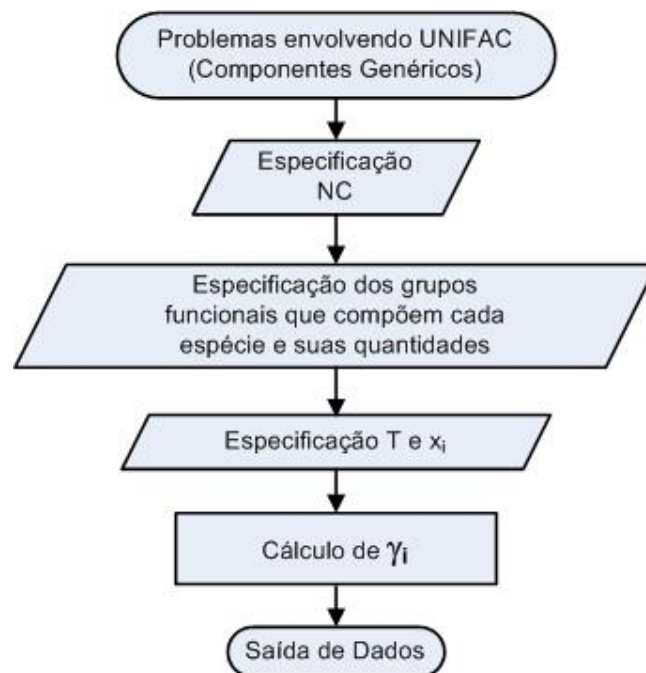
- Flash isotérmico T e P – nesse caso, o usuário deve especificar a temperatura T e a pressão P da vaporização flash. Os valores calculados são: fração vaporizada $\alpha = V/F$, $(N - 1)$ frações molares do vapor, $(N - 1)$ frações molares da fase líquida e vazão de vapor e vazão de líquido.
- Flash P e V/F – nesse caso, o usuário deve especificar a pressão P e a fração de vapor $\alpha = V/F$. Os valores calculados são: temperatura, $(N - 1)$ frações molares do vapor, $(N - 1)$ frações molares da fase líquida e vazão de vapor e vazão de líquido.
- Flash T e V/F – nesse caso, o usuário deve especificar a temperatura T e a fração de vapor $\alpha = V/F$. Os valores calculados são: pressão, $(N - 1)$ frações molares do vapor, $(N - 1)$ frações molares da fase líquida e vazão de vapor e vazão de líquido.

VII. Problemas envolvendo UNIFAC (componentes genéricos)

O fluxograma do módulo para a resolução de problemas envolvendo UNIFAC (componentes genéricos) pode ser visto na Figura 3.12.

O primeiro passo, para a utilização do módulo, consiste em especificar o número de componentes da mistura. Em seguida é necessário representar esses componentes através de grupos funcionais. Para isso, é necessário conhecer as fórmulas estruturais dos componentes presentes na mistura líquida, ou seja, os componentes são criados pelo usuário. Após a configuração dos componentes, o aplicativo abre a caixa de diálogo para as especificações da temperatura e frações molares da fase líquida. Clicando no botão OK, os resultados são transportados do VBA para as células da planilha.

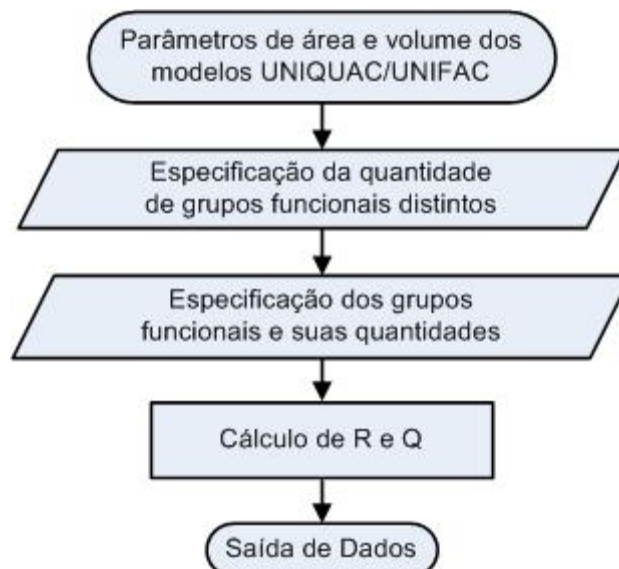
Figura 3.12 Fluxograma do módulo para a resolução de problemas envolvendo UNIFAC



VIII. Parâmetros de área e volume dos modelos UNIQUAC e UNIFAC

O fluxograma do módulo para a estimativa dos parâmetros de área e volume para os métodos UNIQUAC e UNIFAC é apresentado na Figura 3.13.

Figura 3.13 - Estimativa dos parâmetros de área e volume do UNIQUAC e UNIFAC.



As estimativas dos parâmetros de área e volume se iniciam pela especificação da quantidade de grupos funcionais distintos presentes na substância. O próximo passo consiste em representar a substância pelos grupos funcionais e informar as quantidades dos mesmos. Em seguida, o aplicativo realiza o cálculo dos parâmetros R e Q através do método de Bondi (1968). As equações utilizadas podem ser vistas no item 2.1. Após a realização dos cálculos o aplicativo fornece os resultados ao usuário.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES

4.1.1 - MÓDULO PROPRIEDADES CRÍTICAS

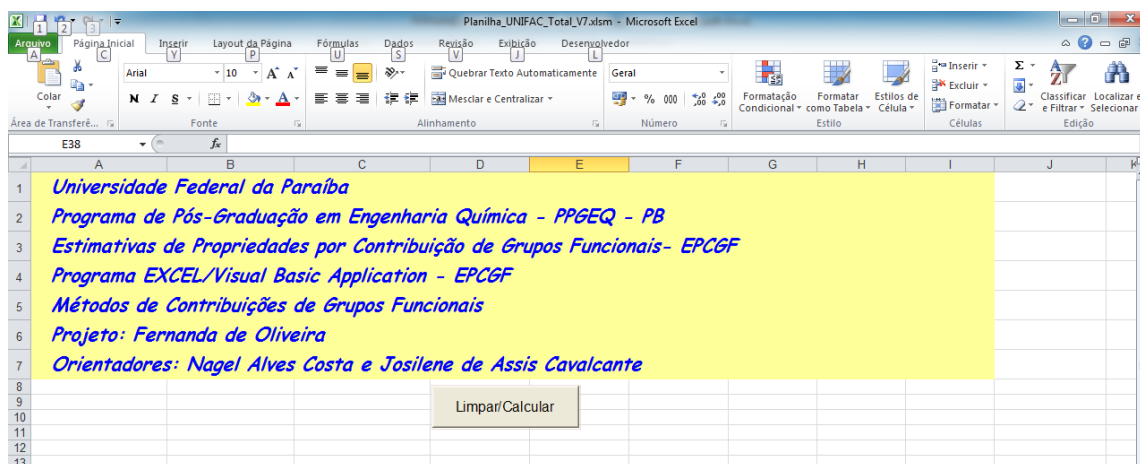
Para demonstrar a utilização do módulo propriedades críticas, considere um problema reportado por Gmehling *et al.* (2014) que deseja estimar as propriedades críticas do m-xileno. Os grupos funcionais são os seguintes:

- $(=CH-)_{Anel} \rightarrow 4$
- $(=C<)_{Anel} \rightarrow 2$
- $(-CH_3) \rightarrow 2$

Os passos do usuário são os seguintes:

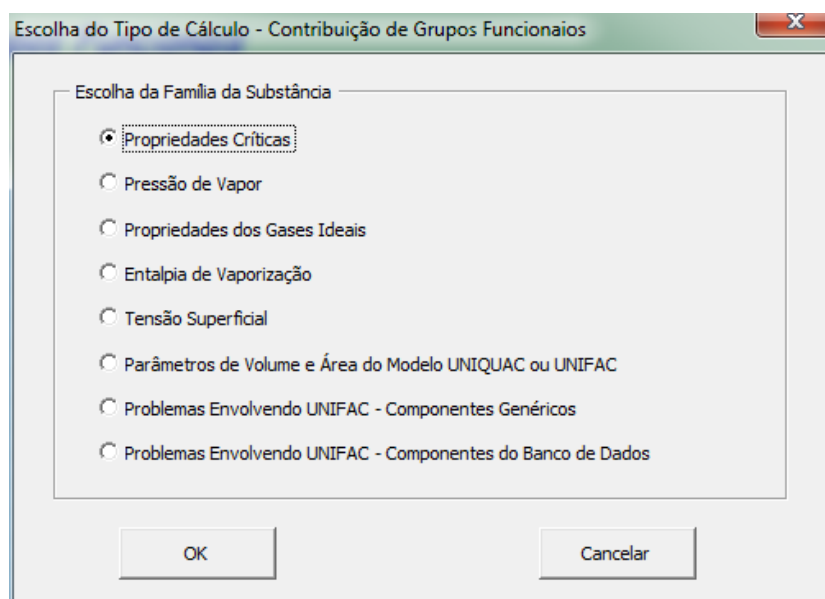
1. Clicar no botão Limpar/Calcular da planilha Configuração

Figura 4.1 - Tela inicial do aplicativo



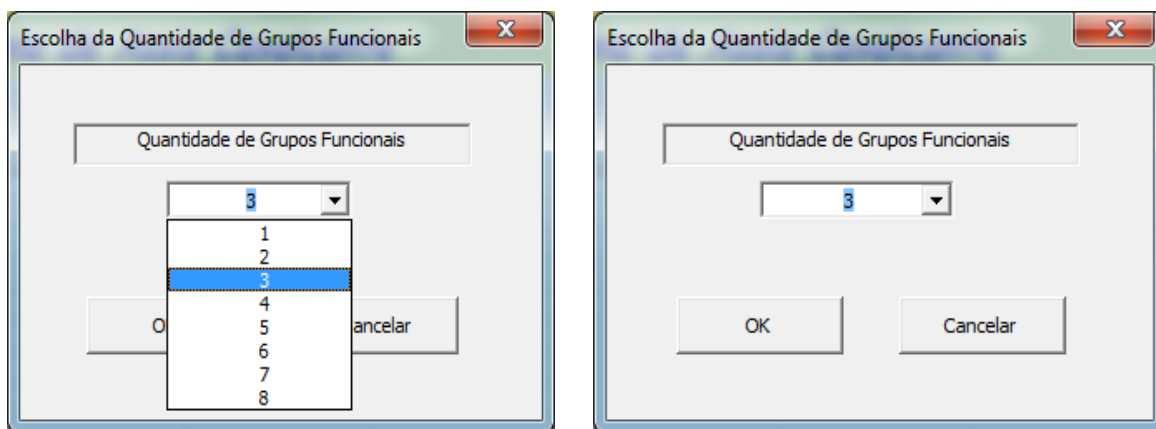
2. Escolha o tipo de cálculo: O aplicativo proposto exibe a caixa de diálogo apresentada na Figura 4.2. Assim, o usuário pode escolher a opção de cálculo desejada.

Figura 4.2 - Janela para seleção do tipo de cálculo



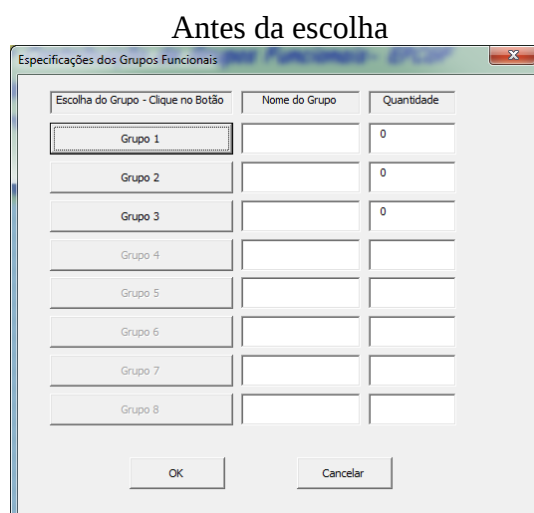
3. Escolha da quantidade de grupos funcionais: Nesse caso, o usuário escolhe a quantidade de grupos funcionais da representação estrutural da molécula.

Figura 4.3 - Janela para especificar a quantidade de grupos funcionais



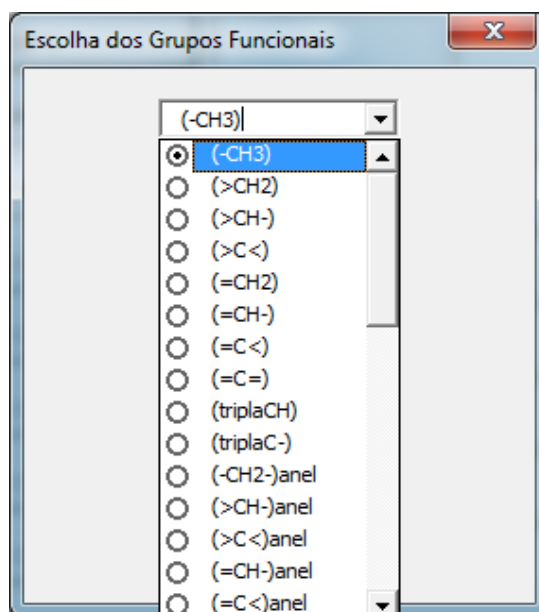
4. Escolha dos grupos funcionais e quantidade de cada grupo na molécula: O usuário escolheu três grupos funcionais na etapa anterior; logo, o aplicativo exibe apenas três botões ativos. Cada botão é utilizado para a escolha de um grupo funcional. Após a escolha, torna-se necessário informar a quantidade do grupo funcional escolhido na molécula.

Figura 4.4 - Escolha do grupo e da quantidade de grupos funcionais



Clicando no botão Grupo 1 aparecerá a seguinte caixa de diálogo.

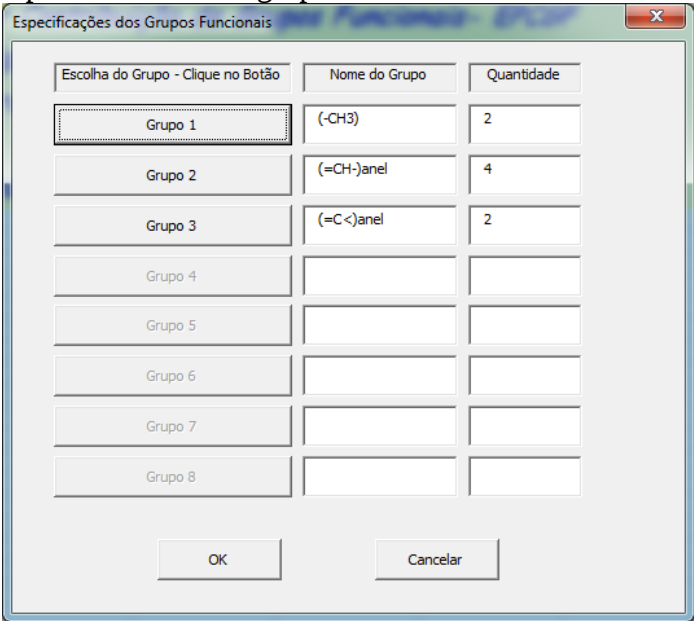
Figura 4.5 - Escolha do grupo funcional



Após a escolha de todos os grupos e o usuário digitar a quantidade de cada grupo funcional, a nova aparência da caixa especificações dos grupos funcionais é a seguinte:

Figura 4.6 - Janela das especificações de grupos funcionais

Após a escolha dos grupos funcionais

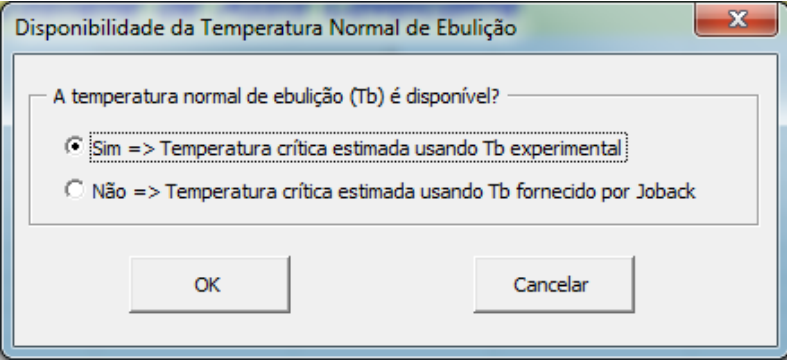


Escolha do Grupo - Clique no Botão	Nome do Grupo	Quantidade
Grupo 1	(-CH3)	2
Grupo 2	(=CH-)anel	4
Grupo 3	(=C<)anel	2
Grupo 4		
Grupo 5		
Grupo 6		
Grupo 7		
Grupo 8		

OK Cancelar

5. Disponibilidade da temperatura normal de ebulição: Na opção Não, o cálculo da temperatura crítica é realizada com a temperatura normal de ebulição predita pelo método de Joback. A opção Sim, o cálculo da temperatura crítica é realizado com a temperatura normal especificada pelo o usuário.

Figura 4.7 - Janela temperatura normal de ebulição



Disponibilidade da Temperatura Normal de Ebulição

A temperatura normal de ebulição (Tb) é disponível?

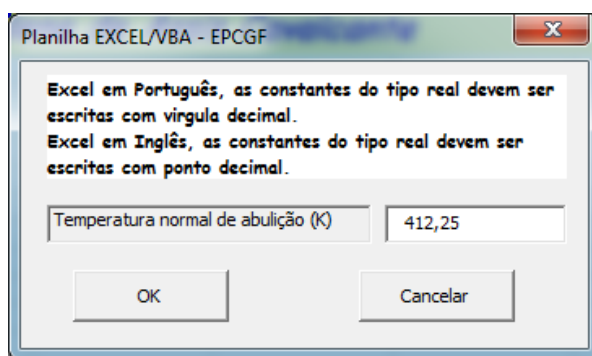
☒ Sim => Temperatura crítica estimada usando Tb experimental

☐ Não => Temperatura crítica estimada usando Tb fornecido por Joback

OK Cancelar

- Opção Sim: A temperatura normal de ebulição especificada por Gmehling et al. (2012) é 412,25 K.

Figura 4.8- Janela especificação da temperatura normal de ebulição



6. Valores calculados transportados do VBA para a planilha Configura

Figura 4.9 - Janela saída de dados

Planilha_UNIFAC_Total_V7.xlsm - Microsoft Excel

Universidade Federal da Paraíba
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ - PB
Estimativas de Propriedades por Contribuição de Grupos Funcionais- EPCGF
Programa EXCEL/Visual Basic Application - EPCGF
Métodos de Contribuições de Grupos Funcionais
Projeto: Fernanda de Oliveira
Orientadores: Nagel Alves Costa e Josilene de Assis Cavalcante

Limpar/Calcular

Contribuição de Grupo - Propriedades Críticas - Método de Joback
Referência: The Properties of Gases and Liquids, Reid et al. 1987

Grupo	Quantidade	Número de Átomos	Total de Átomos	ΔT_c	ΔP_c	ΔV_c	ΔT_b	ΔT_f
[CH3]	2	4	8	0,0141	-0,0012	65	23,58	-5,1
[=CH]anel	4	2	8	0,0082	0,0011	41	26,73	8,13
[=C<]anel	2	1	2	0,0143	0,0008	32	31,01	37,02

Σ átomos	$\Sigma \Delta T_c$	$\Sigma \Delta P_c$	$\Sigma \Delta V_c$	$\Sigma \Delta T_b$	$\Sigma \Delta T_f$
18	0,0896	0,0036	358	216,1	96,36

T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	T_b^{Joback} (K)	T_f (K)	T_{bExp} (K)
622,3244201	35,85643085	375,5	414,1	218,36	412,25

Quantidade de Grupos: 3

Constantes Características do Método de Joback

Estimativas das Propriedades - Método de Joback

O princípio de funcionamento dos outros módulos é semelhante ao descrito no tópico 4.1.1. Portanto, a partir de agora, vamos destacar apenas o módulo Problemas Envolvendo UNIFAC – Componentes do Banco de Dados.

4.1.2 - PROBLEMAS ENVOLVENDO UNIFAC – COMPONENTES DO BANCO DE DADOS

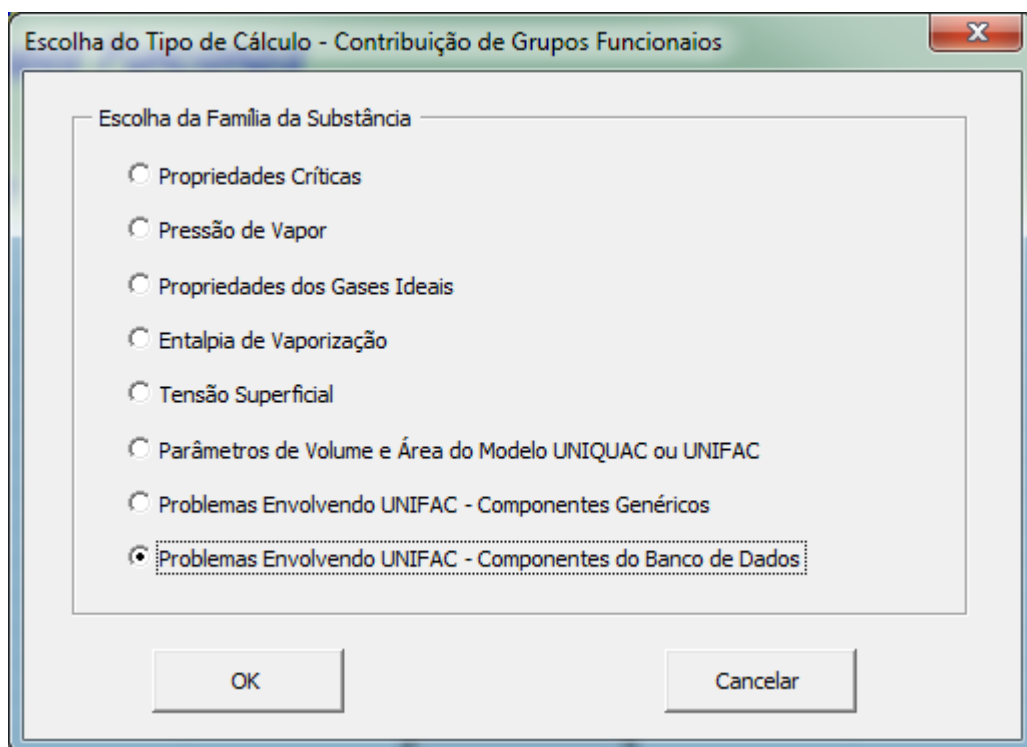
Para demonstrar a utilização do módulo Propriedades Envolvendo UNIFAC – Componentes do Banco de Dados, considere o sistema etanol (1)-Benzeno(2) e que deseja-se determinar: a) a curva de equilíbrio e o diagrama TXY para 760 mmHg e b) a curva de equilíbrio e o diagrama PXY.

4.1.2.1 - Primeiro Problema – Bolha T:

Para a demonstração do procedimento utilizado no aplicativo para o cálculo do problema bolha T considere um sistema binário a $P = 760$ mmHg com a fração molar do componente mais leve na fase líquida variando de 0 a 1 com incremento de 0,025 (totalizando 41 pontos). Os passos utilizados pelo usuário são:

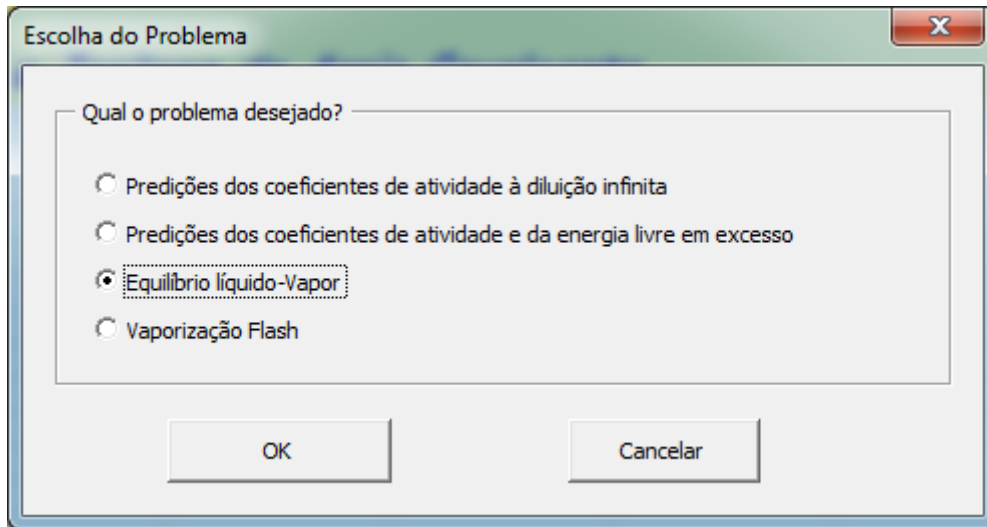
1. Primeiro passo: idêntico ao descrito no tópico 4.1
2. Escolha do tipo de cálculo:

Figura 4.10 - Janela para seleção do tipo de cálculo



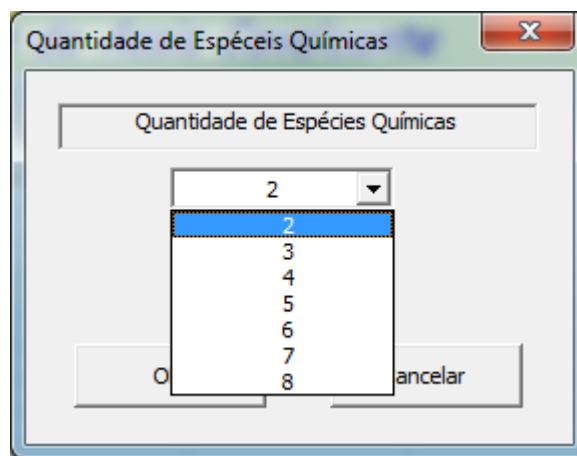
3. Escolha do tipo de problema:

Figura 4.11 - Janela escolha do tipo de problema UNIFAC



4. Escolha da quantidade de espécies químicas:

Figura 4.12 - Janela da quantidade de espécies químicas

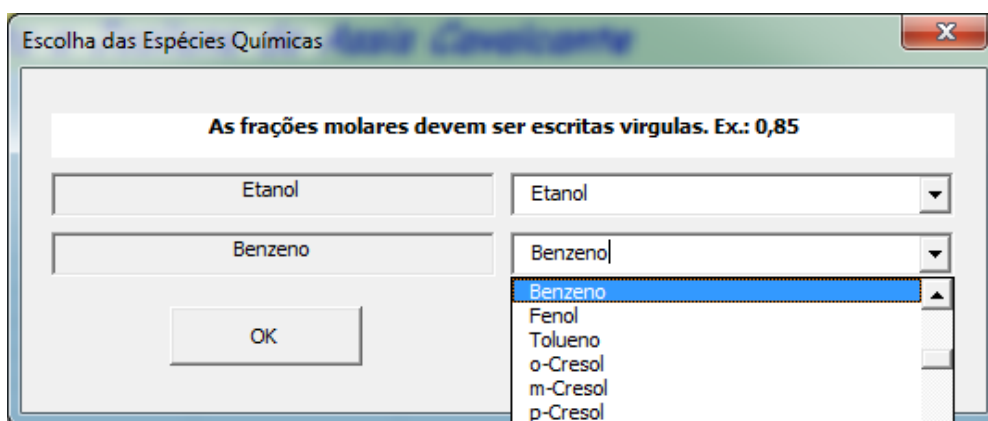


A escolha da quantidade de espécies químicas direciona o aplicativo para um determinado tipo de cálculo. Este direcionamento será demonstrado no item 6.

5. Escolha das espécies químicas presentes no sistema. A caixa de diálogo depende da quantidade de espécies selecionadas no item 4.

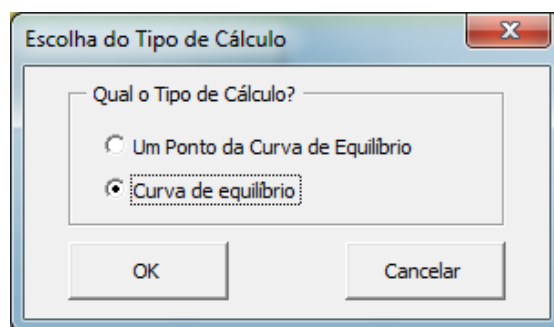
- Para $N = 2$

Figura 4.13- Janela escolha das substâncias (dois componentes)



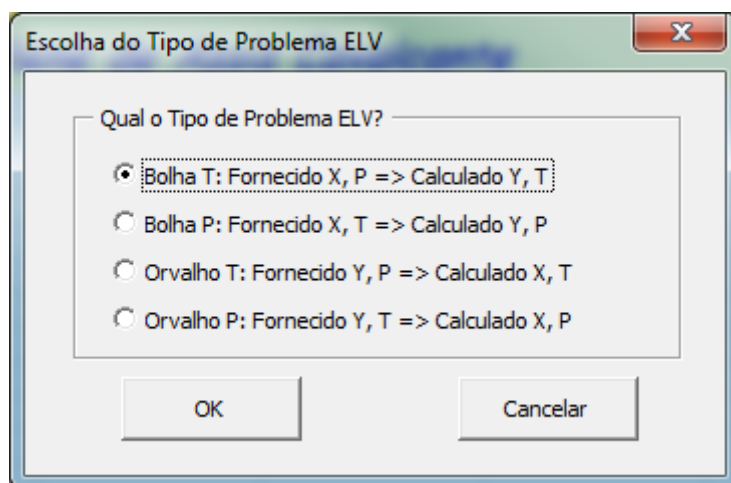
6. Escolha do tipo de cálculo:

Figura 4.14 - Janela escolha do tipo de cálculo



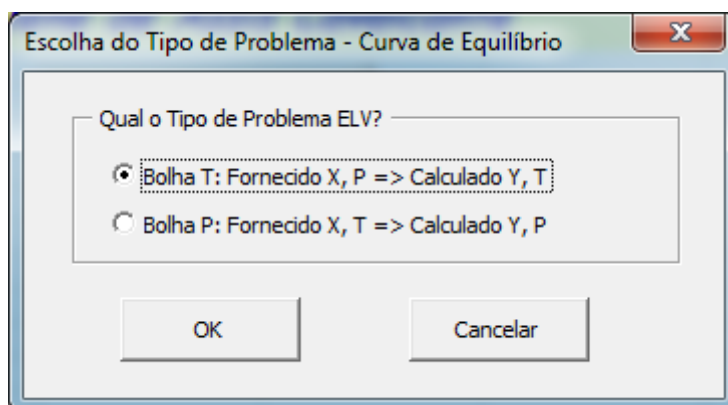
Para sistemas binários, a escolha do tipo de problema ELV depende do tipo de cálculo. Se o usuário escolher a opção Um Ponto da Curva de Equilíbrio, o aplicativo apresentará a caixa de diálogo com os quatro tipos de problemas ELV.

Figura 4.15- Janela escolha do tipo de problema ELV



Caso a escolha seja Curva de Equilíbrio, o aplicativo apresentará a seguinte caixa de diálogo:

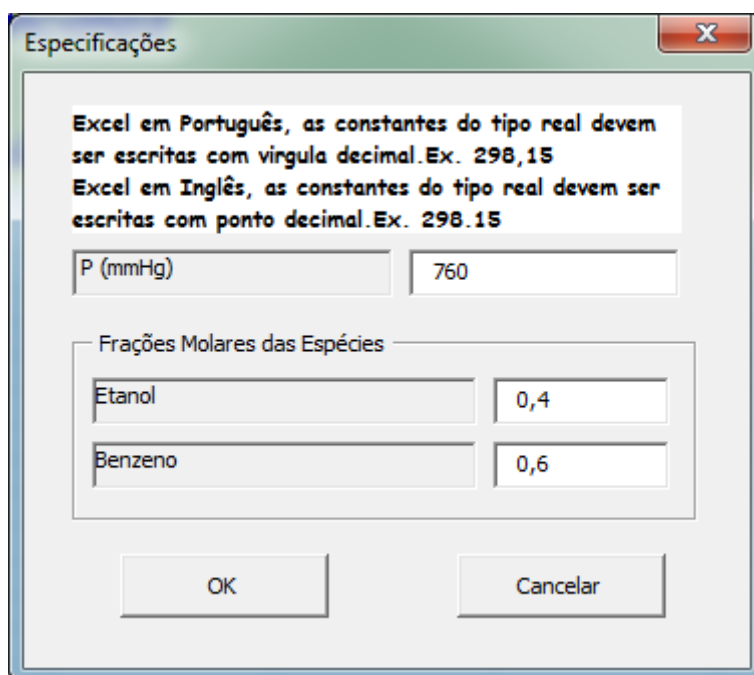
Figura 4.16 - Janela para escolha da curva de equilíbrio



6. Especificação do Problema: Depende do tipo de cálculo escolhido:

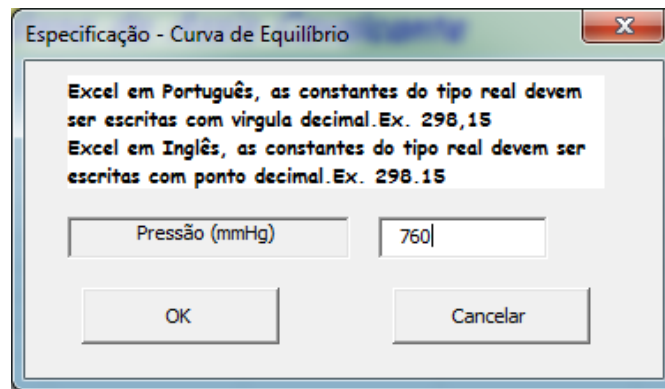
- Um ponto da curva: Neste caso, a pressão e a fração molar de uma espécie na fase líquida deve ser especificada.

Figura 4.17 - Janela especificações de pressão e composição



- Um curva de equilíbrio: Neste caso, a fração molar do líquido deve ser especificada.

Figura 4.18- Janela especificação de pressão



6. Plote das curvas no Excel

Figura 4.19 - Diagrama Txy

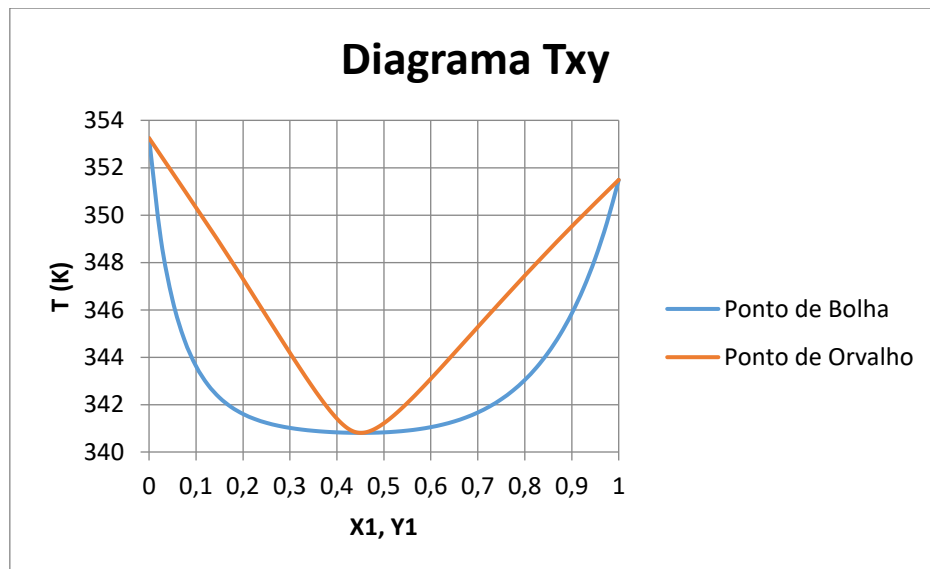
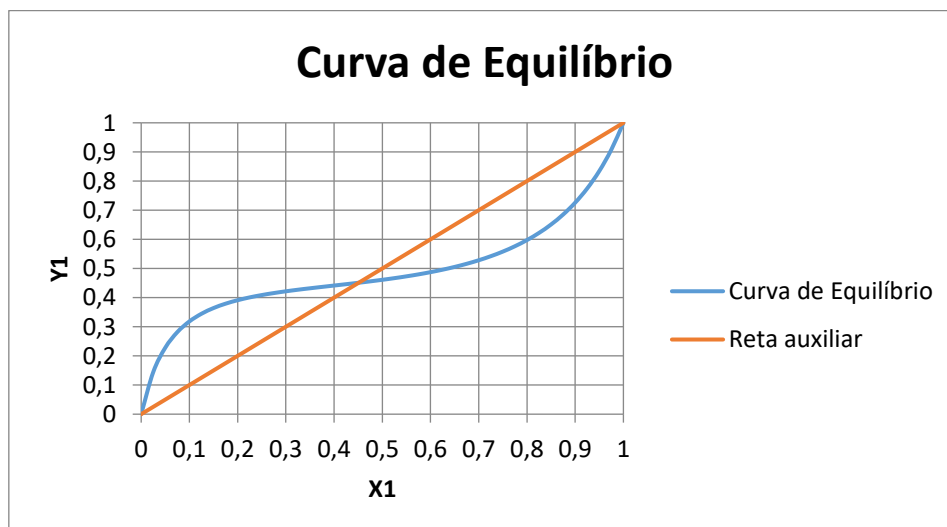


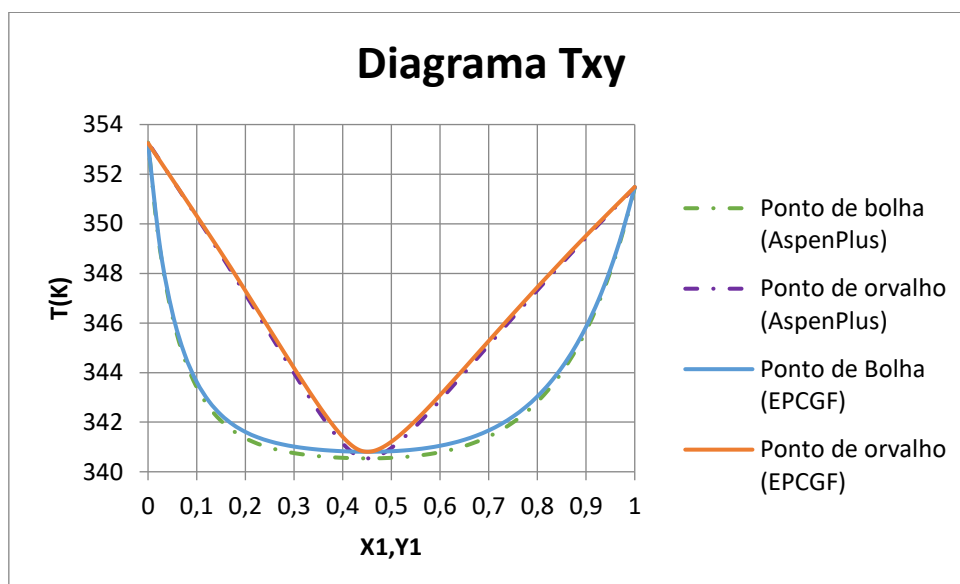
Figura 4.20 – Curvas de equilíbrio



Para a validação desse módulo utilizou-se resultados do EPFCG apresentados acima e comparou-se com dados de um software comercial que contém pacotes termodinâmicos consistentes, o Aspen Plus V8.8. A escolha deste simulador para comparação com o EPCGF ocorreu devido a grande credibilidade que os seus resultados apresentam na resolução de problemas de engenharia.

Observa-se, na Figura 4.21, a comparação entre os resultados do aplicativo desenvolvido neste trabalho e os resultados de uma simulação feita no Aspen V8.8 para uma mistura Etanol/benzeno. Os resultados dessa simulação foram fornecidos por Silva (2017). O autor, utilizou o mesmo modelo termodinâmico adotado pelo EPCGF, o modelo UNIFAC.

Figura 4.21 – Comparação entre o diagrama Txy do EPCGF e do Aspen



4.1.2.2 - SEGUNDO PROBLEMA – BOLHA P:

O bolha P é realizado para $T = 340\text{ K}$ e com a fração molar do líquido mais volátil iniciando de 0 até 1 com variação de 0,025. Os passos utilizados pelo usuário são idênticos aos descritos para o problema bolha T. As curvas geradas pelo aplicativo proposto podem ser vistas nas Figuras 4.22 e 4.23.

Figura 4.22 - Diagrama Pxy

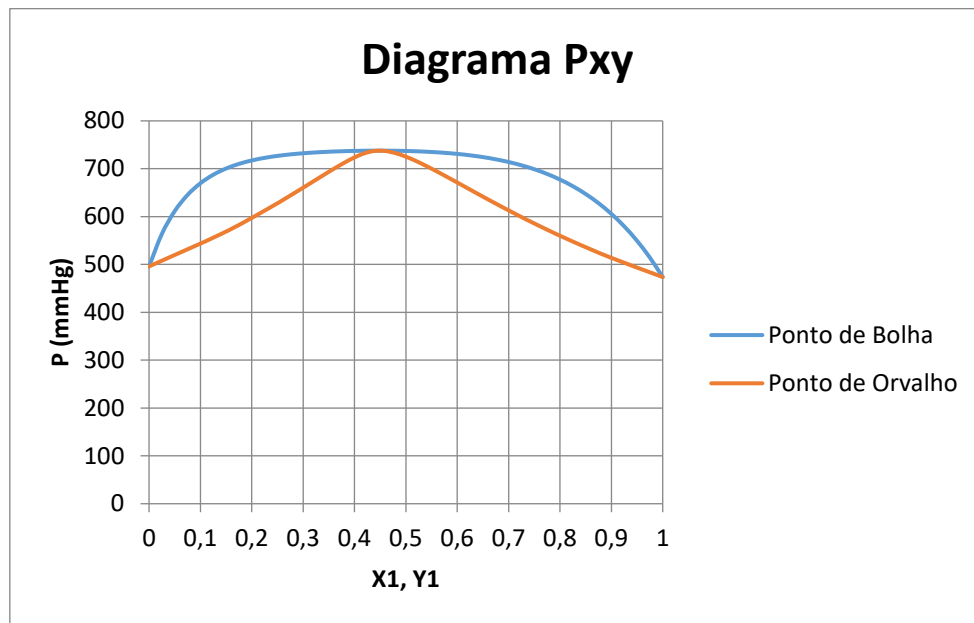
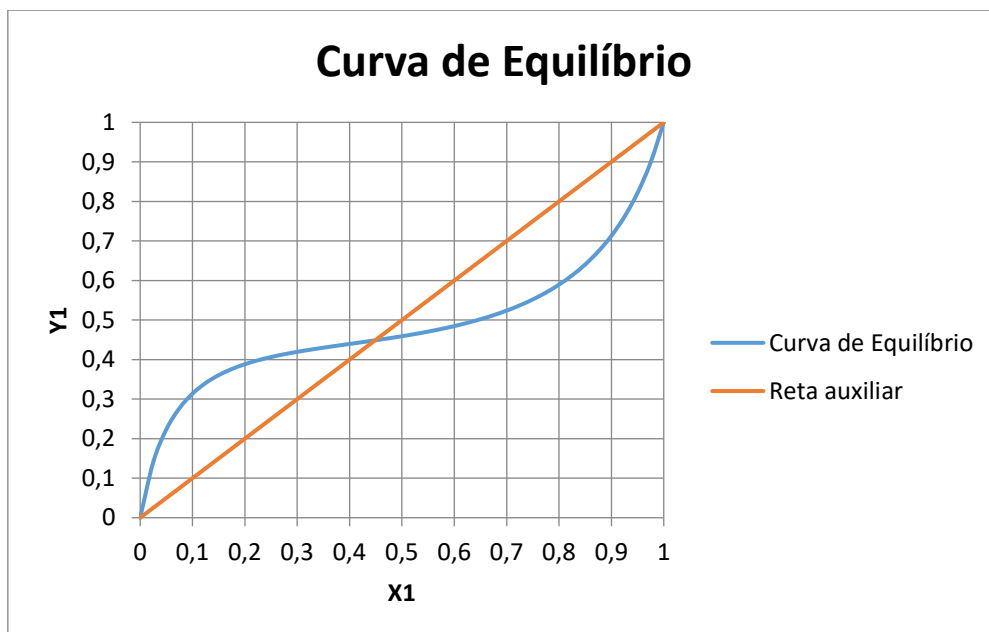
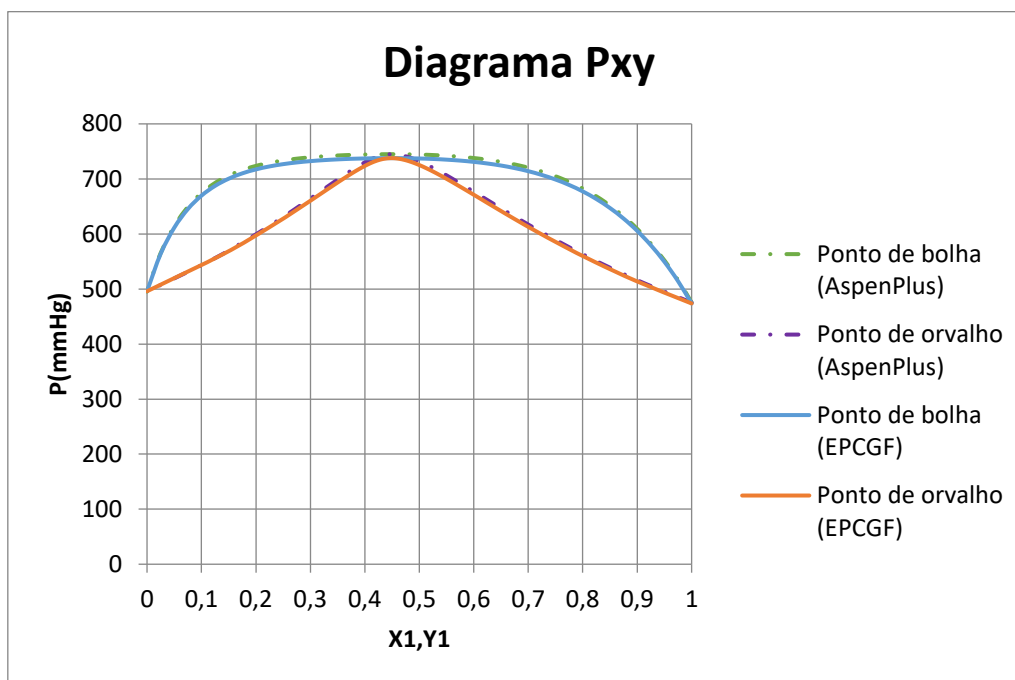


Figura 4.23 - Curva de equilíbrio



A seguir, Figura 4.24, estão apresentados os resultados do teste realizado para a mistura Etanol/benzeno, assim como, suas devidas comparações com os resultados mostrados no Aspen Plus V8.8.

Figura 4.24 - Comparação entre o diagrama Pxy do EPCGF e do Aspen



4.2 - VALIDAÇÕES E ANÁLISE DE EFICIÊNCIA NUMÉRICA

O aplicativo EXCEL/VBA foi exaustivamente testado para verificar a não existência de erros de programação VBA nas subrotinas implementadas, ou seja, os valores calculados pelo aplicativo proposto devem ser praticamente idênticos (devido à precisão utilizada, dupla precisão ou 15 casas decimais) aos reportados na literatura para as mesmas condições.

Além disso, a fim de averiguar se os resultados apresentados indicam que as rotinas VBA fornecem valores para as propriedades preditas com excelentes eficiências numéricas, comparou-se os valores fornecidos com dados experimentais encontrados na literatura.

4.2.1 - TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO E DA TEMPERATURA CRÍTICA

As substâncias e suas representações por grupos funcionais utilizadas para as validações dos subprogramas usados para estimativas das propriedades críticas e temperatura normal de ebulição são apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2.

A representação na Tabela 4.1 C:D; P significa a quantidade de carbono (C), a quantidade de dupla ligação (D) e (P) é a posição da dupla ligação na cadeia carbônica

iniciando a contagem a partir do grupo carboxila (-COOH). Segundo Allinger *et al.* (1978) apenas os ácidos com número par de átomos de carbono são importantes, visto que eles são os únicos que ocorrem em quantidades significativas em fontes naturais.

Tabela 4.1 - Substâncias orgânicas utilizadas na validação das propriedades críticas

Substância	Representação por Grupos Funcionais
Diclorometano	$(>\text{CH}_2) \rightarrow 1$ e $(-\text{Cl}) \rightarrow 2$
Tolueno	$(=\text{CH}-)_{\text{Anel}} \rightarrow 5$, $(=\text{C}<)_{\text{Anel}} \rightarrow 1$ e $(-\text{CH}_3) \rightarrow 1$
Etilfenol	$(=\text{CH}-)_{\text{Anel}} \rightarrow 4$, $(=\text{C}<)_{\text{Anel}} \rightarrow 2$, $(>\text{CH}_2) \rightarrow 1$ e $(-\text{CH}_3) \rightarrow 1$
3-metil-2-butanona	$(-\text{CH}_3) \rightarrow 3$, $(>\text{CH}-) \rightarrow 1$ e $(>\text{C}=\text{O}) \rightarrow 1$
m-xileno	$(=\text{CH}-)_{\text{Anel}} \rightarrow 4$, $(=\text{C}<)_{\text{Anel}} \rightarrow 2$ e $(-\text{CH}_3) \rightarrow 2$

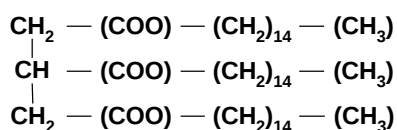
Tabela 4.2 - Ácidos graxos utilizados na validação das propriedades críticas

Ácidos	C:D; P	Representação por Grupos Funcionais
Mirístico	C14:0	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{12}(\text{COOH})$
Palmítico	C16:0	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{14}(\text{COOH})$
Palmitoléico	C16:1	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5(\text{HC}=\text{CH})(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})$
Estearico	C18:0	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{16}(\text{COOH})$
Oléico	C18:1; 9	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_7(\text{HC}=\text{CH})(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})$
Linoléico	C18:2; 9, 12	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4(\text{HC}=\text{CH})(\text{CH}_2)(\text{HC}=\text{CH})(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})$

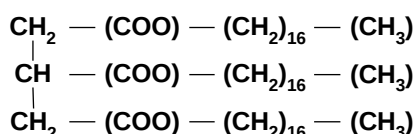
Segundo Vollhardt *et al.* (2004), as gorduras e os óleos são formados por triésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa e também denominados de triglicerídeos. Os ácidos carboxílicos das gorduras e dos óleos (ácidos graxos) não são ramificados e têm número par de átomos de carbono. Quando as gorduras são insaturadas, as ligações duplas olefínicas têm configuração cis.

Os triglicerídeos em que os três ácidos graxos fazem parte das suas composições são descritos abaixo:

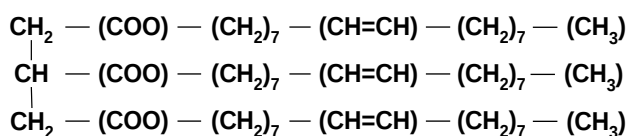
- Tripalmitina: três ácidos palmítico



- Triestearina: três ácidos estearico



- Trioleína: três ácidos oléico



As propriedades críticas e temperaturas normais de ebulição empregadas nas validações foram reportadas por: a) Tester e Modell (1997), diclorometano e tolueno; b) Poling *et al.* (2001), etilfenol; c) Reid *et al.* (1987), 3-metil-2-butanona; d) Gmehling *et al.* (2014), m-xileno; e) Silva e Andrade (2014), ácidos mirístico, palmítico, esteárico e oléico e f) Arvelos (2013), tripalmitina, triestearina e trioleína.

A comparação entre os valores reportados e os estimados através do aplicativo proposto para as propriedades críticas e temperatura normal de ebulição é apresentada na Tabela 4.3. Os resultados obtidos indicam que o aplicativo EXCEL/VBA fornece estimativas das propriedades críticas e temperatura normal de ebulição com bastante eficiência e confiabilidade.

Tabela 4.3 - Valores calculados e reportados para as propriedades críticas

Substâncias		T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ /mol)
Diclorometano	Literatura	297,14	478,55	51,91	189,50
	Aplicativo	297,14	478,55	51,91	189,50
Tolueno	Literatura	386,24	597,70	41,10	319,50
	Aplicativo	386,24	597,75	41,14	319,50
Etilfenol	Literatura	489,74	715,70	44,09	341,50
	Aplicativo	489,74	715,75	44,09	341,50
3-metil-2-butanona	Aplicativo	367,23	549,77	37,78	315,50
3-metil-2-butanona*	Literatura	367,50	550,20	37,80	315,50
	Aplicativo	367,50	550,18	37,78	315,50
m-xileno*	Literatura	412,25	622,32	35,86	375,50
	Aplicativo	412,25	622,32	35,86	375,50
Ácido Mirístico	Literatura	665,23	841,64	16,35	843,50
	Aplicativo	665,23	841,64	16,35	843,50
Ácido Palmítico	Literatura	710,99	758,81	14,08	955,50
	Aplicativo	710,99	759,31*	14,08	955,50
Ácido Esteárico	Literatura	756,75	769,84	12,25	1067,50
	Aplicativo	756,75	774,56	12,25	1067,50
Ácido Oléico	Literatura	757,69	769,84	12,71	1047,50
	Aplicativo	760,91	774,56	12,71	1047,50
Tripalmitina	Literatura	1540,50	3008,84	2,70	2963,50
	Aplicativo	1540,50	3008,84	2,70	2963,50
Tripalmitina*	Literatura	806,67	1575,55	2,70	2963,50
	Aplicativo	806,67	1575,55	2,70	2963,50
Triestearina	Literatura	1677,78	4487,05	2,25	3299,50
	Aplicativo	1677,78	4487,05	2,25	3299,50
Triestearina*	Literatura	827,41	2212,84	2,25	3299,50
	Aplicativo	827,41	2212,82	2,25	3299,50
Trioleína	Literatura	1690,26	4019,30	2,36	3239,50
	Aplicativo	1690,26	4019,30	2,36	3239,50
Trioleína*	Literatura	827,40	1967,48	2,36	3239,50
	Aplicativo	827,40	1967,49	2,36	3239,50

*Temperatura normal de ebulição da literatura.

4.2.2 - PROPRIEDADES DO GÁS IDEAL

As substâncias e suas representações por grupos funcionais utilizadas para as validações dos subprogramas usados para estimativas das propriedades termodinâmicas de formação do gás ideal são apresentadas nas Tabelas 4.4 e 4.5, respectivamente.

Tabela 4.4- Substâncias orgânicas utilizadas na validação das propriedades críticas

Substância	Representação por Grupos Funcionais
Butironitrila	$(-\text{CH}_3) \rightarrow 1$, $(>\text{CH}_2) \rightarrow 2$ e $(-\text{CN}) \rightarrow 1$
Tolueno	$(=\text{CH}-)_{\text{Anel}} \rightarrow 5$, $(=\text{C}<)_{\text{Anel}} \rightarrow 1$ e $(-\text{CH}_3) \rightarrow 1$
Diclorometano	$(>\text{CH}_2) \rightarrow 1$ e $(-\text{Cl}) \rightarrow 2$
Etilfenol	$(=\text{CH}-)_{\text{Anel}} \rightarrow 4$, $(=\text{C}<)_{\text{Anel}} \rightarrow 2$, $(>\text{CH}_2) \rightarrow 1$, $(-\text{CH}_3) \rightarrow 1$ e $(-\text{OH})_{\text{fenol}} \rightarrow 1$
3-metil-2-butanona	$(-\text{CH}_3) \rightarrow 3$, $(>\text{CH}-) \rightarrow 1$ e $(>\text{C}=\text{O}) \rightarrow 1$
m-xileno	$(=\text{CH}-)_{\text{Anel}} \rightarrow 4$, $(=\text{C}<)_{\text{Anel}} \rightarrow 2$ e $(-\text{CH}_3) \rightarrow 2$

Tabela 4.5 - Valores das propriedades termodinâmicas de formação

Substâncias	ΔH°_f (kJ/mol)		ΔG°_f (kJ/mol)	
	Literatura	Aplicativo	Literatura	Aplicativo
Butironitrila	38,99	38,99	115,98	115,98
Tolueno	48,72	48,72	120,47	120,47
Diclorometano	-95,45	-95,45	-66,32	-66,32
Etilfenol	-149,23	-149,23	-25,73	-25,73
Mirístico	-682,56	-682,56	-273,91	-276,91
Palmítico	-723,84	-723,84	-260,07	-260,07
Palmitoléico	-614,70	-606,62	-170,02	-179,85
Estearico	-765,12	-765,12	-243,23	-243,23
Oléico	-655,98	-647,9	-153,18	-163,01
Linoléico	-546,84	-530,68	-63,13	-82,79
Tripalmitina	-2053,09	-2053,09	-555,01	-555,01
Triestearina	-2176,93	-2176,93	-504,49	-504,49
Trioleína	-1825,27	-1825,27	-263,83	-263,83

A comparação entre os valores reportados e os estimados através do aplicativo proposto para as propriedades termodinâmicas de formação (entalpia e energia livre de Gibbs) indica que o aplicativo EXCEL/VBA fornece estimativas dessas propriedades com bastante eficiência e confiabilidade.

4.2.3 - PRESSÃO DE VAPOR

As validações dos subprogramas que estimam a pressão de vapor usando o método preditivo proposto por Li *et al.* (1994) foram realizadas com três espécies químicas dos exemplos de utilização da metodologia reportados por Li *et al.* (1994). As substâncias e suas representações por grupos funcionais são apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Substâncias orgânicas utilizadas na validação das propriedades críticas

Substância	Representação por Grupos Funcionais
1-metil-3-etilbenzeno	$(=CH-)_{Anel} \rightarrow 4$, $(=C<)_{Anel} \rightarrow 2$, $(-CH_3)_{AC} \rightarrow 1$ $(-CH_2)_{AC} \rightarrow 1$ e $(-CH_3) \rightarrow 1$
6-metilquinolina	$(=CH-)_{N} \rightarrow 6$, $(=C<)_{N} \rightarrow 3$, $(=N-)_{N} \rightarrow 1$ e $(-CH_3)_{NC} \rightarrow 1$
perfluoroetilciclohexano	$(-CF_3) \rightarrow 1$, $(>CF_2)_R \rightarrow 5$, $(>CF-)_{R} \rightarrow 1$ e $(>CF_2)_{RC} \rightarrow 1$
Etanol	$(-CH_3) \rightarrow 1$, $(>CH_2) \rightarrow 1$ e $(-OH) \rightarrow 1$
Heptano	$(-CH_3) \rightarrow 2$ e $(>CH_2) \rightarrow 5$

A comparação entre os resultados obtidos através do aplicativo desenvolvido com os fornecidos por Li *et al.* (1994) é apresentada na Tabela 4.7. A simbologia empregada é a seguinte: a) T e T_b são, respectivamente, as temperaturas do sistema e a temperatura normal de ebulição; b) Pv_1 é a pressão de vapor predita através da planilha; c) Pv_2 é a pressão de vapor fornecida por Li *et al.* (1994). Os resultados mostram que as sub-rotinas para estimativa pressão de vapor foi codificada com eficiência e precisão.

Tabela 4.7 - Resultados fornecidos pela planilha e reportados para a pressão de vapor

Substâncias	T_b (K)	T (K)	Pv_1 (kPa)	Pv_2 (kPa)
1-metil-3-etilbenzeno	434,5	355,5	7,7168	7,708
6-metilquinolina	528,5	538,2	81,725	81,69
perfluoroetilciclohexano	374,1	410,9	270,40	270,46

Uma análise inicial da estimativa da pressão de vapor através do método preditivo de Li *et al.* (1994) foi realizada através da comparação entre os valores da pressão de vapor do etanol e do heptano reportados por Vargaftik (1975) com os preditos pelo aplicativo proposto. As comparações para o etanol e para o heptano são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 4.8 e 4.9. Os resultados apresentados

indicam que a metodologia de contribuição de grupos para a pressão de vapor proposta por Li *et al.* (1994) fornecem excelentes estimativas da pressão de vapor. Os erros absolutos máximos para o etanol e para o heptano são, respectivamente, -11,95 e 0,54 mmHg. Estes erros numéricos são associados ao método preditivo e não as codificações VBA.

Tabela 4.8 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o etanol

Etanol: $T_b = 351,4$ K				
T (K)	Exp (mmHg)	Aplic (mmHg)	E_A (mmHg)	E_R (%)
281,15	20	20,9462	-0,9462	-4,7308
292,15	40	41,9145	-1,9145	-4,7863
299,15	60	63,2397	-3,2397	-5,3994
308,05	100	103,4572	-3,4572	-3,4572
321,55	200	205,7265	-5,7265	-2,8632
336,65	400	411,9464	-11,9464	-2,9866
351,55	760	764,5165	-4,5165	-0,5943

Simbologia: $E_A = \text{Exp} - \text{Aplic}$ e $E_R = 100(\text{Exp} - \text{Aplic})/\text{Exp}$

Tabela 4.9 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o heptano

Heptano: $T_b = 371,60$ K				
T (K)	Exp (mmHg)	Aplic (mmHg)	E_A (mmHg)	E_R (%)
273,15	11,37	11,5174	-0,1474	-1,2964
283,15	20,58	20,67128	-0,0913	-0,4435
293,15	35,43	35,41823	0,0118	0,0332
303,15	58,37	58,21678	0,1532	0,2625
313,15	92,50	92,18781	0,3122	0,3375
323,15	141,62	141,1611	0,4589	0,3240
333,15	210,24	209,6963	0,5437	0,2586

Simbologia idêntica à Tabela 4.8.

4.2.4 - ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

As validações dos subprogramas que estimam a entalpia de vaporização (calor latente de vaporização) usando o método preditivo proposto por Li *et al.* (1997) foram realizadas com três espécies químicas dos exemplos de utilização da metodologia reportados por Li *et al.* (1997). As substâncias e suas representações por grupos funcionais são apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Substâncias orgânicas utilizadas na validação do calor latente

Substância	Representação por Grupos Funcionais
Etilbenzeno	$(=\text{CH}-)_{\text{Anel}} \rightarrow 5$, $(=\text{C}<)_{\text{Anel}} \rightarrow 1$, $(-\text{CH}_2)_{\text{AC}} \rightarrow 1$ e $(-\text{CH}_3) \rightarrow 1$
Etilciclohexano	$(-\text{CH}_2-)_{\text{R}} \rightarrow 5$, $(>\text{CH}-)_{\text{R}} \rightarrow 1$, $(-\text{CH}-)_{\text{RC}} \rightarrow 1$ e $(-\text{CH}_3) \rightarrow 1$
Etano	$(-\text{CH}_3) \rightarrow 2$
Benzeno	$(=\text{CH}-)_{\text{Anel}} \rightarrow 6$

A comparação entre os resultados obtidos através do aplicativo desenvolvido com os fornecidos por Li *et al.* (1997) é apresentada na Tabela 4.11. A simbologia empregada é a seguinte: a) T e T_b são, respectivamente, as temperaturas do sistema e normal de ebulição; b) Hv_1 é a entalpia de vaporização predita através da planilha; c) Hv_2 é a entalpia de vaporização fornecida por Li *et al.* (1997). Os resultados mostram que as sub-rotinas para estimativa da entalpia de vaporização foi codificada com eficiência e precisão.

Tabela 4.11 - Resultados obtidos e reportados para entalpia de vaporização

Substâncias	T_b (K)	T (K)	Hv_1 (kJ/mol)	Hv_2 (kJ/mol)
Etilbenzeno	409,3	298,20	42,140	42,14
Etilciclohexano	405,00	358,20	37,232	37,232

As comparações entre os valores experimentais da entalpia de vaporização reportados por Vargaftik (1975) com os preditos usando a planilha com programação em VBA para o etano e para o benzeno são apresentadas nas Tabelas 4.12 e 4.13, respectivamente.

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.12 e 4.13 indicam que a metodologia de contribuição de grupos funcionais desenvolvida por Li *et al.* (1997) fornecem boas estimativas da entalpia de vaporização. Os erros absolutos máximos para o metano e para o benzeno são, respectivamente, -11,6283 e 14,0448 kJ/kg. Estes erros numéricos são associados ao método preditivo e não as codificações VBA.

Tabela 4.12 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o etano

Etano: $T_b = 184,6$ e $PM = 30,070$ kg/kmol				
T (K)	Exp (kJ/kg)	Planilha (kJ/kg)	E_A (kJ/kg)	E_R (%)
200	466,24	477,8683	-11,6283	-2,4941
220	433,25	441,4137	-8,1637	-1,8843
240	394,31	398,9031	-4,5931	-1,1648
260	344,48	346,7570	-2,2770	-0,6610
280	278,04	275,8451	2,1949	0,7894

Simbologia idêntica à Tabela 4.8.

Tabela 4.13 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o benzeno

Benzeno: $T_b = 353,2$ e $PM = 78,114$ kg/kmol				
T (K)	Exp (kJ/kg)	Aplic (kJ/kg)	E_A (kJ/kg)	E_R (%)
280	436,5	443,6911127	-7,1911	-1,6474
300	427,3	430,9397712	-3,6398	-0,8518
350	399,7	396,1393783	3,5606	0,8908
400	364,2	355,7137167	8,4863	2,3301
450	320,4	306,3552166	14,0448	4,3835

Simbologia idêntica à Tabela 4.8.

4.2.5 - TENSÃO SUPERFICIAL

As validações dos subprogramas que estimam a tensão superficial usando o método preditivo proposto por Li *et al.* (1996) foram realizadas com uma espécie química do exemplo de utilização da metodologia reportados por Li *et al.* (1996). As substâncias e suas representações por grupos funcionais são apresentada na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Substância orgânica utilizada na validação do subprograma

Substância	Representação por Grupos Funcionais
1-metil-3-etilbenzeno	(=CH-)Anel $\rightarrow$ 4, (=C<)Anel $\rightarrow$ 2, (-CH ₃) _{AC} $\rightarrow$ 1 (-CH ₂) _{ac} $\rightarrow$ 1 e (-CH ₃) $\rightarrow$ 1
Octano	(-CH ₃) $\rightarrow$ 2 e (>CH ₂) $\rightarrow$ 6
o-xileno	(=CH-)Anel $\rightarrow$ 4, (=C<)Anel $\rightarrow$ 2 e (-CH ₃) _{ac} $\rightarrow$ 2
Etilbenzeno	(=CH-)Anel $\rightarrow$ 5, (=C<)Anel $\rightarrow$ 1, (-CH ₂) _{ac} $\rightarrow$ 1 e (-CH ₃) $\rightarrow$ 1
Etanol	(-CH ₃) $\rightarrow$ 1, (-CH ₂) $\rightarrow$ 1 e (-OH) $\rightarrow$ 1

A comparação entre o resultado obtido através do aplicativo desenvolvido com o reportado por Li *et al.* (1996) para 1-metil-3-etilbenzeno, a $T = 303,15$ K e $T_b = 434,15$ K.é apresentada na Tabela 4.15. Este resultado indica que a subrotina foi codificada com bastante eficiência.

Tabela 4.15 - Resultados obtidos e reportados para tensão superficial

Literatura (N/m)	Aplicativo (N/m)
$27,75 \times 10^{-3}$	$28,032 \times 10^{-3}$

As comparações entre os valores experimentais da tensão superficial reportados por Vargaftik (1975) com os preditos usando a metodologia de contribuição de grupos funcionais proposta por Li *et al.* (1996) para o octano, o-xileno, etilbenzeno e etanol são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 4.16, 4.17, 4.18, 4.19. Os resultados apresentados indicam que a metodologia proposta por Li *et al.* (1996) fornece excelente estimativas da tensão superficial para as substância estudadas. Os erros absolutos máximos para o octano, o-xileno, etilbenzeno e etanol são, respectivamente, -0,000281; 0,000494; 0,001083 e -0,000443 N/m. Estes erros numéricos são associados ao método preditivo e não as codificações VBA do aplicativo proposto.

Tabela 4.16 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o octano

Octano: $T_b = 398,8$ K (temperatura normal de ebulição)				
T (K)	Exp (N/m)	Aplicativo (N/m)	E_A (N/m)	E_R (%)
273,15	0,023700	0,0239812	-0,000281	-1,186313
293,15	0,021760	0,0218993	-0,000139	-0,640153
313,15	0,019780	0,0198736	-0,000094	-0,473090
333,15	0,017820	0,0179063	-0,000086	-0,484402
353,15	0,015940	0,0160001	-0,000060	-0,377235
373,15	0,014130	0,014158	-0,000028	-0,197828

Simbologia idêntica à Tabela 4.8.

Tabela 4.17 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o o-xileno

o-xileno: $T_b = 417,6$ K (temperatura normal de ebulição)				
T (K)	Exp (N/m)	Aplicativo (N/m)	E_A (N/m)	E_R (%)
273,15	0,032280	0,032606	-0,000326	-1,009975
293,15	0,030030	0,0301699	-0,000140	-0,465850
313,15	0,027840	0,0277898	0,000050	0,180382
333,15	0,025700	0,0254676	0,000232	0,904137
353,15	0,023600	0,0232056	0,000394	1,671128
373,15	0,021500	0,0210061	0,000494	2,297231

Simbologia idêntica à Tabela 4.8.

Tabela 4.18 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o etilbenzeno

etilbenzeno: $T_b = 409,3$ K (temperatura normal de ebulição)				
T (K)	Exp (N/m)	Plan (N/m)	E_A (N/m)	E_R (%)
273,15	0,031380	0,0302968	0,001083	3,451873
293,15	0,029040	0,028297	0,000743	2,558695
313,15	0,026790	0,0263375	0,000453	1,689203
333,15	0,024740	0,0244196	0,000320	1,295260
353,15	0,022700	0,0225446	0,000155	0,684758
373,15	0,020700	0,0207139	-0,000014	-0,067349

Simbologia idêntica à Tabela 4.8.

Tabela 4.19 - Comparações entre os valores reportados e calculados para o Etanol

Etanol: $T_b = 351,4$ K (temperatura normal de ebulição)				
T (K)	Exp (N/m)	Plan (N/m)	E_A (N/m)	E_R (%)
273,15	0,024400	0,0244044	-0,000004	-0,017853
293,15	0,022800	0,022696	0,000104	0,456187
313,15	0,021000	0,0209951	0,000005	0,023176
333,15	0,019200	0,0193023	-0,000102	-0,532929
353,15	0,017300	0,0176182	-0,000318	-1,839183
373,15	0,015500	0,0159434	-0,000443	-2,860846

Simbologia idêntica à Tabela 4.8.

4.2.6 - SUBPROGRAMA UNIFAC PARA A DILUIÇÃO INFINITA

As validações dos subprogramas que estimam o coeficiente de atividade à diluição infinita de uma mistura binária foram realizadas com os vários sistemas descritos na Tabela 4.21. As representações por grupos funcionais UNIFAC de cada espécie presente na mistura binária estudada nesse trabalho são apresentadas na Tabela 4.20.

A comparação entre o valor do coeficiente de atividade a diluição infinita (soluto) de cada sistema reportado por Thomas e Eckert (1984) usando UNIFAC e o predito usando aplicativo proposto é apresentada na Tabela 4.21. Estes resultados indicam que os subprogramas VBA do aplicativo proposto foram codificados com bastante eficiência.

Tabela 4.20 - Representação por Grupos Funcionais UNIFAC

Substância	Representação por Grupos Funcionais UNIFAC
Acetato de Etila	$(-\text{CH}_3) \rightarrow 1, (>\text{CH}_2) \rightarrow 1 \text{ e } (\text{CH}_3\text{COO}-) \rightarrow 1$
Acetona	$(-\text{CH}_3) \rightarrow 1 \text{ e } \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow 1$
Acetonitrila	$(\text{CH}_3\text{CN}) \rightarrow 1$
Benzeno	$(=\text{CH})_A \rightarrow 6$
Butanol	$(-\text{CH}_3) \rightarrow 1, (>\text{CH}_2) \rightarrow 3 \text{ e } (-\text{OH}) \rightarrow 1$
CCl_4	$(\text{CCl}_4) \rightarrow 1$
Ciclohexano	$(>\text{CH}_2) \rightarrow 6$
Clorofórmio	$(\text{CHCl}_3) \rightarrow 1$
Dissulfeto de carbono	$(\text{CS}_2) \rightarrow 1$
Etanol	$(-\text{CH}_3) \rightarrow 1, (>\text{CH}_2) \rightarrow 1 \text{ e } (-\text{OH}) \rightarrow 1$
Hexano	$(-\text{CH}_3) \rightarrow 2 \text{ e } (>\text{CH}_2) \rightarrow 4$
Heptano	$(-\text{CH}_3) \rightarrow 2 \text{ e } (>\text{CH}_2) \rightarrow 5$
Nitrometano	$(\text{CH}_3\text{NO}_2) \rightarrow 1$
Pentano	$(-\text{CH}_3) \rightarrow 2 \text{ e } (>\text{CH}_2) \rightarrow 3$
Piridina	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \rightarrow 1$
Trietilamina	$(-\text{CH}_3) \rightarrow 3, (>\text{CH}_2) \rightarrow 2 \text{ e } (-\text{CH}_2\text{N} <) \rightarrow 1$

Tabela 4.21 - Coeficiente de atividade a diluição infinita

Continua

Soluto	Solvente	T(K)	UNIFAC	EPCGF
Ciclohexano	CS_2	298,2	1,56	1,56
Acetonitrila	CCl_4	293,2	11,17	11,17
Acetona	CCl_4	303,9	2,93	2,93
Ciclohexano	CCl_4	349,8	1,14	1,14
Hexano	Clorofórmio	319,8	1,85	1,85
Trietilamina	Clorofórmio	323,0	0,22	0,22
Hexano	Nitrometano	298,2	14,1	14,10
Pentano	Acetonitrila	298,2	17,22	17,22

Tabela 4.22 - Coeficiente de atividade a diluição infinita

Conclusão

Soluto	Solvente	T(K)	UNIFAC	EPCGF
Pentano	Acetonitrila	363,3	13,51	13,51
Benzeno	Acetonitrila	293,2	3,13	3,13
Hexano	Acetonitrila	298,2	24,06	24,06
Hexano	Acetonitrila	373,2	17,43	17,43
Heptano	Etanol	298,2	9,7	9,70
CCl ₄	Acetona	304,0	2,08	2,08
Clorofórmio	Acetona	327,4	0,5	0,50
Acetonitrila	Acetato de etila	347,8	2,13	2,13
Hexano	Piridina	298,2	3,76	3,76
Acetonitrila	Benzeno	293,2	3,17	3,17
Pentano	Benzeno	293,2	1,89	1,89
CCl ₄	Ciclohexano	353,8	1,17	1,17
Clorofórmio	Hexano	315,3	1,45	1,45
Acetonitrila	Hexano	295,0	28,70	28,70
Butanol	Hexano	301,0	17,73	17,73
Etanol	Heptano	298,2	26,39	26,39
Acetonitrila	p-xileno	293,2	5,33	5,33
Acetonitrila	p-xileno	411,5	4,93	4,93

4.2.7 - SUBPROGRAMAS DE ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE

As validações dos subprogramas utilizados para as predições dos coeficientes de atividade para sistemas binários usando o método de contribuição de grupos funcionais UNIFAC foram realizadas com os vários sistemas descritos na Tabela 4.22. A simbologia empregada é a seguinte: a) $\gamma_1|_{\text{Fred}}$ - valores reportados por Fredenslund, Gmehling e Rasmussen (1977) e b) $\gamma_1|_{\text{Aplic}}$ - valores preditos pelo aplicativo proposto. Estes resultados indicam que os subprogramas VBA codificados no aplicativo proposto fornecem resultados codificados com eficiência e precisão.

- Sistemas binários:

Tabela 4.23 - Comparação entre coeficientes de atividade em misturas binárias

Continua

Sistemas	T (K)	x_1	$\gamma_1 _{\text{Fred}}$	$\gamma_1 _{\text{Aplic}}$
Acetona(1)-Hexano(2)	318,2	0,100	3,825	3,824
Hexano(1)-Acetona(2)	318,2	0,100	3,762	3,762
Acetona(1)-Benzeno(2)	318,2	0,096	1,408	1,408
Benzeno(1)- Acetona(2)	318,2	0,092	1,490	1,490
Acetonitrila(1)-Tolueno(2)	318,2	0,021	3,306	3,302

Tabela 4.24 - Comparação entre coeficientes de atividade em misturas binárias

Sistemas	T (K)	x_1	Conclusão	
			$\gamma_1 _{\text{Fred}}$	$\gamma_1 _{\text{Aplic}}$
Tolueno(1)-Acetonitrila(2)	318,2	0,027	3,591	3,585
Clorofórmio(1)-Hexano(2)	308,2	0,101	1,398	1,398
Hexano(1)-Clorofórmio(2)	308,2	0,099	1,582	1,582
Clorofórmio(1)-Benzeno(2)	352,4	0,060	0,853	0,853
Benzeno(1)-Clorofórmio(2)	335,8	0,066	0,798	0,799
CCl ₄ (1)-Acetonitrila(2)	318,2	0,089	0,984	3,986
Acetonitrila(1)-CCl ₄ (2)	318,2	0,104	4,955	4,957
Acetonitrila(1)-Água(2)	303,2	0,070	8,201	8,197
Água(1)-Acetonitrila(2)	303,2	0,080	6,041	6,038
Ácido Acético(1)-Heptano(2)	293,2	0,084	6,891	6,895
Heptano(1)- Ácido Acético(2)	293,2	0,072	9,212	9,215

A validação para o sistema ternário Acetona(1) - Clorofórmio(2) – Hexano (3) foi realizada em várias frações molares das espécies químicas, a uma temperatura de 318 K. A simbologia empregada é a seguinte: a) $\gamma_i|_{\text{Fred}}$ - valores do coeficiente de atividade da espécie i reportados por Fredenslund, Gmehling e Rasmussen (1977) e b) $\gamma_i|_{\text{Aplic}}$ - valores fornecidos pelo aplicativo proposto. Os resultados apresentados na Tabela 4.23 indicam que os subprogramas, para estimativas dos coeficientes de atividade pelo método UNIFAC, foram codificados com bastante eficiência.

Tabela 4.25 - Comparação entre coeficientes de atividade em misturas ternárias a 318 K
Continua

x_1	x_2	$\gamma_1 _{\text{Fred}}$	$\gamma_1 _{\text{Aplic}}$	$\gamma_2 _{\text{Fred}}$	$\gamma_2 _{\text{Aplic}}$	$\gamma_3 _{\text{Fred}}$	$\gamma_3 _{\text{Aplic}}$
0,103	0,800	0,633	0,632	0,976	0,976	1,994	1,995
0,107	0,703	0,800	0,799	0,974	0,973	1,701	1,702
0,203	0,602	0,860	0,859	0,916	0,915	1,975	1,976
0,399	0,510	0,840	0,840	0,815	0,815	3,225	3,227
0,200	0,503	1,061	1,061	0,916	0,916	1,659	1,660
0,496	0,408	0,905	0,905	0,748	0,748	3,449	3,451
0,298	0,402	1,100	1,099	0,841	0,841	1,832	1,833
0,098	0,400	1,678	1,678	1,046	1,046	1,199	1,200
0,499	0,303	1,015	1,015	0,712	0,712	2,623	2,624
0,298	0,301	1,315	1,315	0,841	0,841	1,573	1,574
0,096	0,299	2,111	2,111	1,084	1,084	1,126	1,126

Tabela 4.26 - Comparação entre coeficientes de atividade em misturas ternárias

							Conclusão
X1	X2	$\gamma_1 _{\text{Fred}}$	$\gamma_1 _{\text{Aplic}}$	$\gamma_2 _{\text{Fred}}$	$\gamma_2 _{\text{Aplic}}$	$\gamma_3 _{\text{Fred}}$	$\gamma_3 _{\text{Aplic}}$
0,599	0,202	1,047	1,047	0,645	0,645	2,737	2,738
0,397	0,206	1,308	1,308	0,761	0,761	1,683	1,684
0,195	0,201	1,972	1,972	0,969	0,969	1,199	1,199
0,805	0,103	1,008	1,008	0,550	0,550	3,874	3,876
0,599	0,102	1,160	1,160	0,626	0,625	2,176	2,176
0,397	0,102	1,534	1,534	0,763	0,763	1,460	1,460
0,195	0,100	2,391	2,391	0,996	0,995	1,125	1,125
0,065	0,600	1,140	1,139	1,027	1,027	1,322	1,323

4.2.8 - COMPORTAMENTO DA FASE LÍQUIDA DE UM SISTEMA BINÁRIO

O logaritmo do coeficiente de atividade da espécie i é uma propriedade parcial é relação à energia livre de Gibbs adimensional total (nG^E/RT). Assim:

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{nG^E}{RT} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (4.85)$$

Aplicando o teorema de Euler para funções homogêneas, a Equação (4.85) pode ser escrita como (ver Apêndice A):

$$\frac{nG^E}{RT} = \sum_{i=1}^m n_i \ln \gamma_i \quad (4.86)$$

Sabendo-se que $x_i = n_i/n$, a Equação (4.86) pode ser escrita como:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \gamma_i \quad (4.87)$$

. As propriedades da fase líquida em sistemas ELV podem ser descritos através do comportamento dos seguintes sistemas:

- Sistema Acetona (1)-Clorofórmio para 50 °C: Este sistema apresenta desvio negativo em relação à lei de Raoult, ou seja, os componentes misturados (forças 1-2 > 1-1 ou 2-2) tendem a permanecer na fase líquida; logo, a pressão observada é inferior à obtida pela lei de Raoult.

Figura 4.25- Propriedades da fase líquida

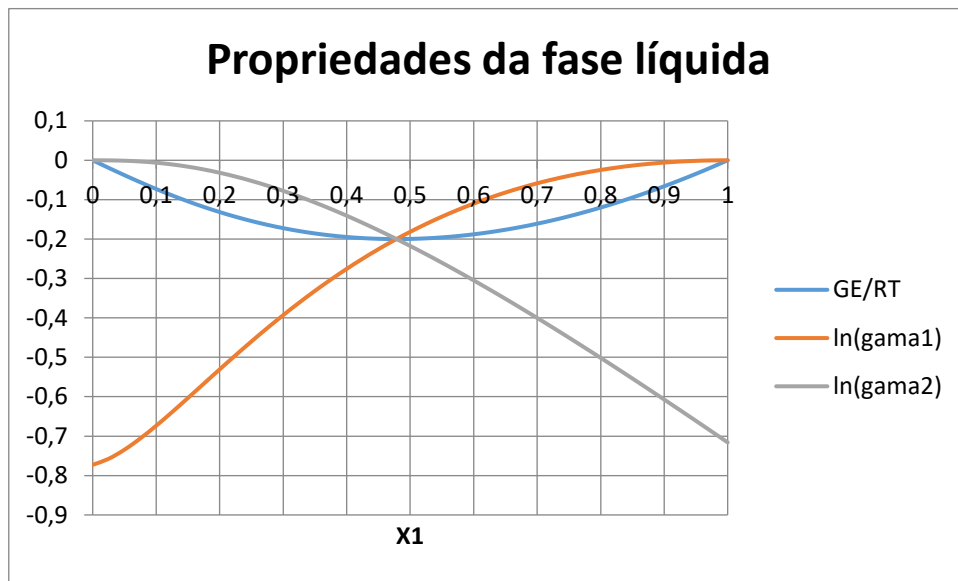
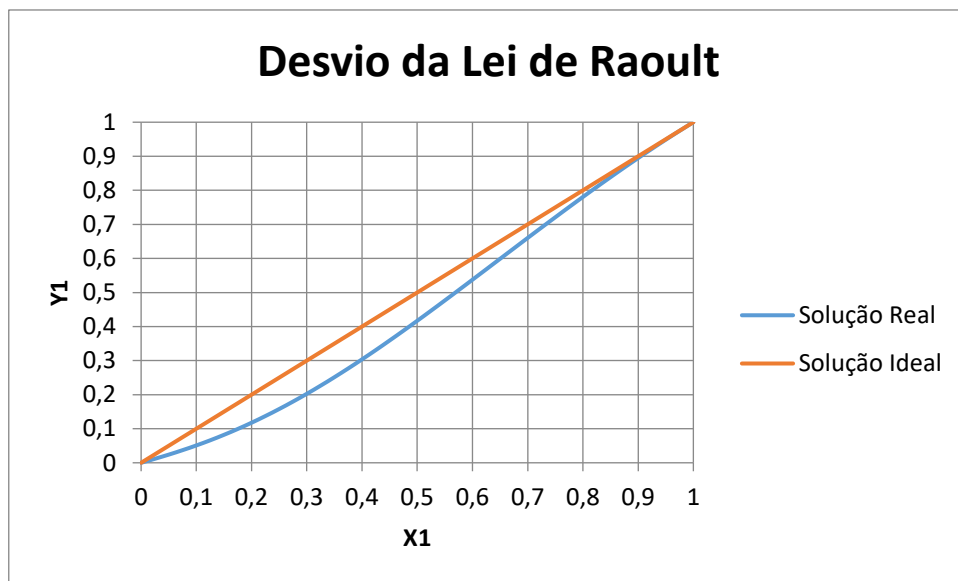


Figura 4.26 - Desvio negativo da Lei de Raoult



- Sistema Acetonitrila(1)- Benzeno(2) para 45 °C: Este sistema apresenta desvio positivo em relação a lei de Raoult, ou seja, os componentes puros (forças 1-2 < 1-1 ou 2-2) tendem a escapar para a fase vapor; logo, a pressão observada é superior à obtida pela lei de Raoult.

Figura 4.27- Propriedades da fase líquida

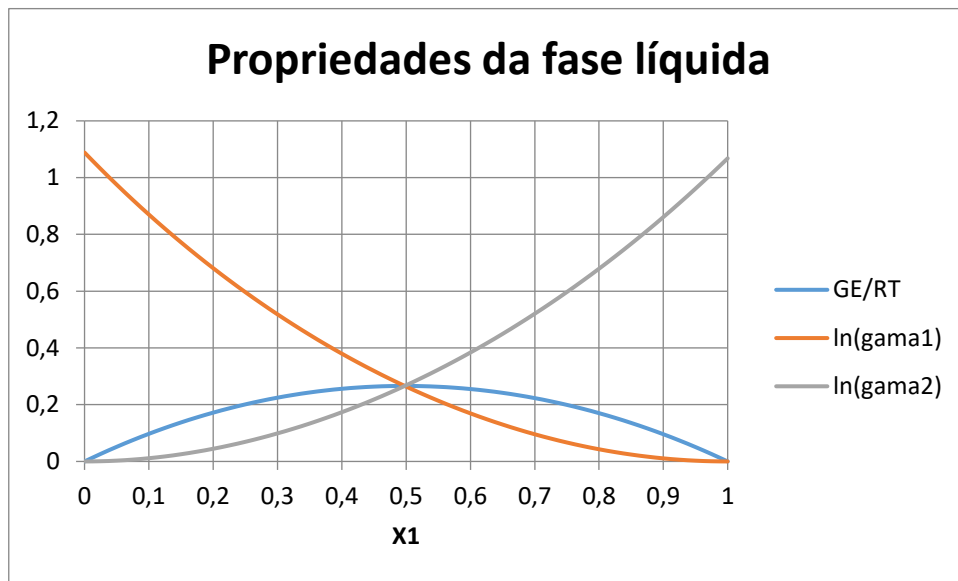
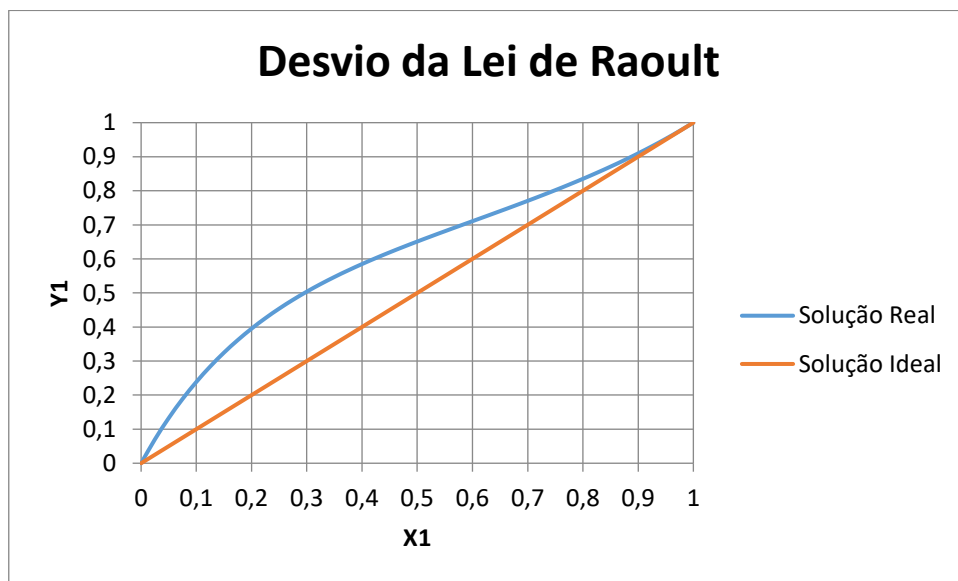


Figura 4.28 - Desvio positivo da Lei de Raoult



- Sistema Pentano(1)-Hexano(2) para 50 °C: Este sistema obedece a lei de Raoult. Observe os valores da energia livre de Gibbs em excesso adimensional da Figura 4.23 com os da Figura 4.25. As escalas das Figuras 4.27 e 4.28 são, respectivamente, [-0,9; 0,1] e [-0,014; 0] indicando que o valor de G^E/RT para cada fração molar é aproximadamente zero na Figura 4.28, ou seja, apresentando comportamento ideal.

Figura 4.29- Propriedades da fase líquida

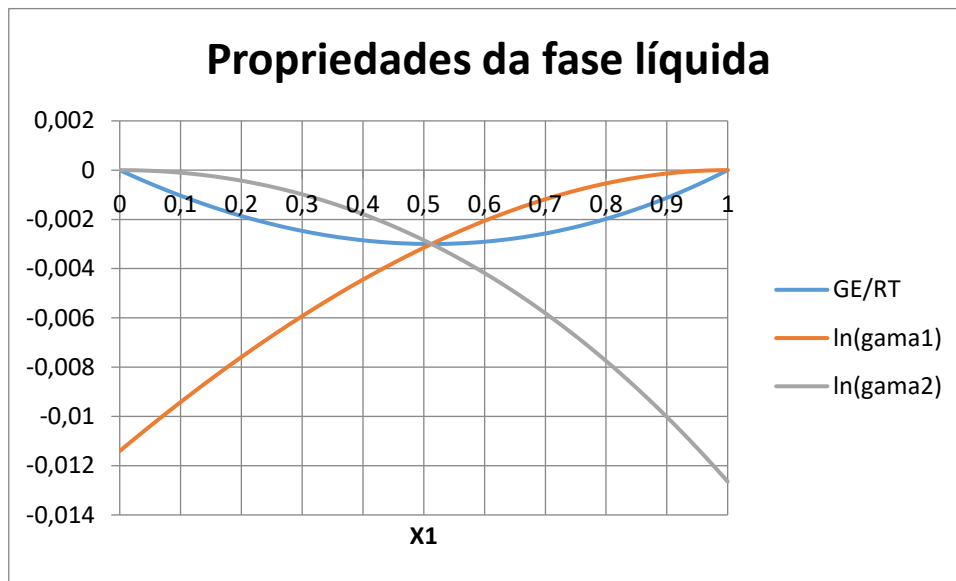
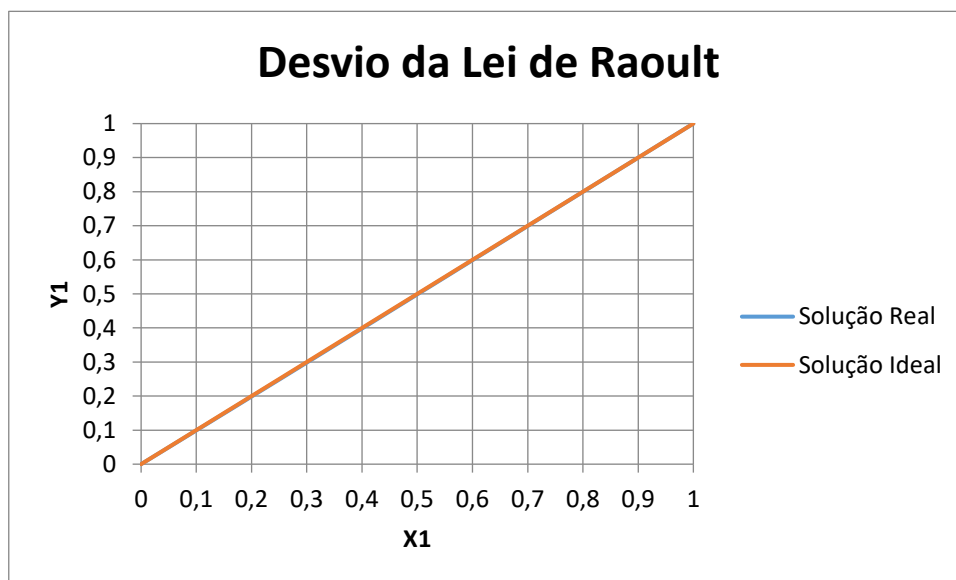


Figura 4.30 - Desvio em relação à lei de Raoult



5 - CONCLUSÃO

Os resultados das validações dos subprogramas modulares que avaliam propriedades termofísicas por contribuição de grupos funcionais indicam que todas as codificações VBA do aplicativo proposto foram bastante eficientes.

Os valores preditos para os coeficientes de atividade de sistemas multicomponentes foram excelentes quando comparados aos fornecidos por Fredenslund, Gmehling e Rasmussen (1977) usando UNIFAC, o que indica que as codificações VBA do aplicativo proposto foram eficientes.

As validações dos quatro tipos de problemas ELV e dos três tipos de vaporização flash foram bastante satisfatórias, indicando que o aplicativo proposto é uma excelente ferramenta para ser utilizado pelos alunos de graduação e/ou pós-graduação na disciplina de Termodinâmica das soluções das diversas universidades brasileira.

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 precisões numéricas utilizadas nos diversos tipos de predições. Deve ser observado que a confiabilidade dessas predições está associada à eficiência de um determinado método preditivo por contribuição de grupos em avaliar uma determinada propriedade física ou termodinâmica e não por erros de programação das diversas sub-rotinas VBA codificadas no aplicativo proposto.

O resultado final do projeto proposto é um aplicativo de fácil utilização, baixo custo para sua aquisição e que fornece predições de propriedades físicas e termodinâmica com confiabilidade, podendo ser utilizado pelos alunos de graduação das diversas universidades brasileira, bem como nas estimativas de propriedades termofísicas usadas no processamento da indústria química e petroquímica.

REFERÊNCIAS

- ABRAMS, D. S; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE Journal*, v. 21, p.116-127, 1975.
- ALLINGER, N. L., CAVA, M. P., JONG DE, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL, N. A., STEVENS, C. L. **Química Orgânica**. Segunda Edição. Editora LTC. 1976.
- ARVELOS, S., WATABABE, E.O., HORI, C.E., ROMANIELO, L. L. **Predição de propriedades, equilíbrio de fases e equilíbrio químico para substâncias envolvidas na reação de transesterificação**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, 2014.
- AZEVEDO, E. G. **Termodinâmica Aplicada**. Escolar Editora, Terceira edição, 2011.
- BARBOSA NETO, A. M., FONSECA, L. A. A. P., RYLO, E. C. e BANNWART, A. C. **Análise do fator de compressibilidade no equilíbrio líquido-vapor de fluidos de petróleo utilizando simulador PVTpetro**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas, 2015.
- BONDI, A. **Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses**. John Wiley & Sons, 1968.
- BROCK, R. B.; BIRD. Surface tension and the principle of corresponding states, v.1, p.174-177. 1955.
- BROCK, D. R. Usimprk: An Excel for Windows-based simulation program for instruction of basic pharmacokinetics principles to pharmacy students. **Computer Methods and Programs in Biomedicine**, v. 120, p. 154-163, 2015.
- CONSTANTINOU, L.; Gani, R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *AIChE Journal*, Vol.40, No.10, pp. 1697-1710, 1994.
- COSTA, N. A. Modelagem Matemática da Termodinâmica Química – Equações de Estado. Interciência, 2017, no prelo.
- CUNICO, L.P.; HUKKERIKAR, A.S.; CERIANI R.; SARUP, B.; GANI, R. Molecular structure-based methods of property prediction in application to lipids: A review and refinement. *Fluid Phase Equilibria*, v. 357, p.2-18, 2013.
- FIRDOUS, R.; DEVLIN, J.F. A VBA Excel program for characterizing granular iron in treatability studies. **Computers&Geosciences**, v. 63, p.54-61, 2014
- FREDENSLUND, A., JONES, R. L. PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE Journal**. v. 21, p. 1086. 1975.
- FREDENSLUND, A. GMEHLING, J. RASMUSSEN, P. **Vapor-Liquid equilibria using UNIFAC – a group-contribution method**. Elsevier, 1977.

FREDENSLUND, A. SORENSEN, J. M. **Group Contribution Estimation Methods. In: Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations.** Edited SANDLER, I. S. Marcel Dekker, Inc. 1994.

GMEHLING, J.; GOLMAN, B.; JULKLANG, W. Simulation of exhaust gas heat recovery from a spray dryer. **Applied Thermal Engineering**, v. 73, p.899-913, Nov./Dez. 2014.

GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapor – Liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision Extension. 2. **Ind Eng. Chem Process Des. Dev.** v.21, p. 118-127, 1982.

HANSEN, H. K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; SCHILLER, M.; GMEHLING, J. Vapor – Liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision Extension. 5. **Ind Eng. Chem Process Res.** v.30, p. 2355-2358, 1991.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of Pure- Component Properties from Group – Contributions. **Chem. Eng. Comm**, v. 57, p. 233-243, 1987.

KOLSKÁ, Z.; ZÁBRANSKY, M.; RANDOVÁ, A. Thermodynamics – Fundamentals and Application in Science. InTech, 2012.

KOLSKÁ, Z.; KUKAL, J.; ZÁBRANSKÝ, M. & RŮŽIČKA, V. Estimation of the Heat Capacity of Organic Liquids as a Function of Temperature by a Three-Level Group Contribution Method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Vol.47, No.6, pp. 2075-2085, 2008.

LI AW, H. & CHIU, Y. A general model for predicting the flash point of miscible mixtures. **Journal of Hazardous Materials**, Vol.137, No.1, pp. 38-46, 2006.

LI, P.; LIANG, Y.; MA, P.; ZHU, C. Estimations of enthalpies of vaporization of pure compounds at different temperatures by a corresponding-states group-contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 137, p. 63-74, 1997.

LI, P.; MA, P.; YI, S.; ZHAO, Z.; CONG, L. A new corresponding-states group contribution method (CSGC) for estimating vapor pressures of pure compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 101, p. 101-119, 1994.

LI, P.; MA, P.; DAI, J.; CAO, W.. Estimations of surface tensions at different temperatures by a corresponding-states group-contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 118, p. 13-26, 1995.

Lydersen, A. L. Estimation of Critical Properties of Organic Compounds. **Eng. Exp. Stn.rept. 3**; University of Wisconsin College of Engineering: Madison, WI, 1995.

MACEDO, E. A.; WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor – Liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision Extension. 3. **Ind Eng. Chem Process Des. Dev.** v.22, p. 676-678, 1983.

MARRERO J.; GANI R. Group-contribution based estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilibria**, Vol.183, Special Issue, pp. 183-208, 2001.

MILLER, D. G. Estimating Vapor Pressures-Comparison of Equations. **Industrial and Engineering Chemistry**, Vol.56, No.3, pp. 46. 1964.

OLIVEIRA, L. G. **Desenvolvimento de aplicativo para estimativa de propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas e avaliação de equações cúbicas de estado**. João Pessoa, 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Chemical Engineers' Handbook**, 5th. edt., New York, McGraw-Hill Book Co., 1980.

POLING, B. E; PRAUSNITZ, J. M; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. Fifth Edition, McGraw-Hill. 2001.

RACHFORD JR., H.H., RICE, J. D.; Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium. *Journal of Petroleum Technology*. v. 4, p. 327 – 328, 1952.

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

REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K. **The Properties of Gases and Liquids**. Third Edition, McGraw-Hill, 1977.

SEADER, J. D; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. John Wiley & Sons. 1998.

SANDLER S.I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**, John Wiley & Sons Inc., New York, 3° ed. 1999.

SANDLER, S. I. **Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations**. California, USA: Marcel Dekker, 1993.

SILVA, G. C. R; ANDRADE, M. H. C. Predição das Propriedades Físicas e Termodinâmicas do Óleo da Polpa da Macaúba e Biodiesel por Métodos de Contribuição de Grupos. COBEQ-2014, **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis. 2014.

SKJOLD-JORGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and Extension. **Ind. Eng. Chem. Process**, v. 18, p. 714-722, 1979.

TESTER, J. W., MODELL, M. **Thermodynamics and its applications**. Prentice Hall, 3rd Edition, 1997.

TIEGS, D.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. FREDENSLUND, A. Vapor – Liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision Extension. 4. **Ind Eng. Chem Process Des. Dev.** v.26, p. 159-161, 1987.

THOMAS, E. R; ECKERT, C. A. Prediction Activity Coefficients by a Modified Separation of Cohesive Energy Density Model and UNIFAC. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** 1984, 23, 198 – 204.

VARGAFTIK, N. B. **Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases – In Normal and Dissociated States**. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. 1975.

VERHOEF, A; DEGREVE, J; HUYBRECHS, B.; VAN VEEN, H.; PEX, P.; VAN DER BRUGGEN, B. Simulation of a hybrid pervaporation-distillation process. **Computers & Chemical Engineering**, v. 32, p. 1135-1146, Jun/Jul. 2008.

VOLLHARDT, K. P. C; SCHORE, N. E. **Química Orgânica – Estrutura e Função**. Quarta Edição. Bookman. 2004.

WITTING, R. LOHMANN, J. GMEHLING, J; Vapor – Liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision Extension. 6. **Ind Eng. Chem Process Res.** v.42, p. 183-188, 2003.

WOJEICCHOWSKI, J., PRAXEDES, M.A. Uso da linguagem VBA-EXCEL para desenvolvimento de um programa de simulação e ajuste de parâmetros em modelos de processos fermentativos alcoolicos. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**. Revista de Engenharia química e química REQ. Vol. 01, 2015.

**APÊNDICE A – Teorema de Euler para integração de funções termodinâmicas
homogêneas**

Costa (2017) utiliza o Teorema de Euler para demonstrar um meio de integração para funções termodinâmicas homogêneas. Uma função representada por $f(z_1, z_2, z_3, \dots, z_m)$ é homogênea de grau λ se, e somente se, as variáveis $z_1, z_2, z_3, \dots, z_m$ ao serem multiplicadas por um fator k , obedecem a relação abaixo:

$$f(kz_1, kz_2, kz_3, \dots, kz_m) = k^\lambda f(z_1, z_2, z_3, \dots, z_m) \quad (\text{A.88})$$

Dessa forma, o teorema de Euler afirma que, se f é uma função homogênea de grau λ , podemos descrevê-la pela Equação A.2:

$$\sum_{i=1}^m z_i \left[\frac{\partial f(z_1, z_2, z_3, \dots, z_m)}{\partial z_i} \right]_{z_{j \neq i}} = \lambda f(z_1, z_2, z_3, \dots, z_m) \quad (\text{A.89})$$

A Equação A.2 é conhecida como o teorema de Euler para funções homogêneas de grau λ .

A função f é frequentemente parcialmente homogênea em relação a todas as variáveis independentes. Neste caso, a dependência funcional da função f pode ser expressa da seguinte forma:

$$f(a_1, \dots, a_p, kz_1, kz_2, \dots, kz_m) = k^\lambda f(a_1, \dots, a_p, z_1, z_2, \dots, z_m) \quad (\text{A.90})$$

onde $z_1, z_2, \dots, z_m$ são funções homogêneas de grau λ . As variáveis $a_1, a_2, \dots, a_p$ são funções homogêneas de grau zero.

As funções homogêneas de grau zero ($a_1, a_2, \dots, a_p$) não participam do teorema de Euler. Portanto, a expressão para o teorema de Euler é dada através da Equação A.2.

Para demonstrar o teorema de Euler para funções homogêneas, a Equação A.1 pode ser escrita como:

$$f(Z_1, Z_2, \dots, Z_m) = k^\lambda f(z_1, z_2, \dots, z_m) \quad (\text{A.91})$$

onde $Z_i = kz_i$ para $i = 1, 2, \dots, m$.

Para facilitar a notação, definem-se funções auxiliares $f|_\alpha$ e $f|_\beta$, tais que:

$$f|_\alpha = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_m) \quad (\text{A.92})$$

$$f|_\beta = f(z_1, z_2, \dots, z_m) \quad (\text{A.93})$$

Substituindo as Equações A.5 e A.6 na Equação A.4,

$$f|_{\alpha} = k^{\lambda} f|_{\beta} \quad (\text{A.94})$$

O fator k pode ser tratado como uma variável desde que a Equação A.1 ou Equação A.4 seja válida para todos os seus valores. A derivada da Equação A.7 é dada por:

$$df|_{\alpha} = \lambda k^{\lambda-1} f|_{\beta} dk + k^{\lambda} df|_{\beta} \quad (\text{A.95})$$

A Equação A.8 pode ser escrita como:

$$\lambda k^{\lambda-1} f|_{\beta} dk + k^{\lambda} df|_{\beta} - df|_{\alpha} = 0 \quad (\text{A.96})$$

As diferenciais totais das funções $f|_{\alpha}$ e $f|_{\beta}$ envolvidas na Equação (8) são dadas, respectivamente, por:

$$df|_{\alpha} = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f|_{\alpha}}{\partial Z_i} \right)_{Z_{j \neq i}} dZ_i \quad (\text{A.97})$$

$$df|_{\beta} = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f|_{\beta}}{\partial z_i} \right)_{z_{j \neq i}} dz_i \quad (\text{A.98})$$

Substituindo as Equações A.10 e A.11 na Equação A.9, obtém-se:

$$\lambda k^{\lambda-1} f|_{\beta} dk + k^{\lambda} \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f|_{\beta}}{\partial z_i} \right)_{z_{j \neq i}} dz_i - \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f|_{\alpha}}{\partial Z_i} \right)_{Z_{j \neq i}} dZ_i = 0 \quad (\text{A.99})$$

As derivadas de Z_i , para $i = 1, 2, \dots, m$, são dadas por:

$$dZ_i = k dz_i + z_i dk \quad (\text{A.100})$$

Substituindo, estes resultados na Equação A.12, obtém-se:

$$\lambda k^{\lambda-1} f|_{\beta} dk + k^{\lambda} \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f|_{\beta}}{\partial z_i} \right)_{z_{j \neq i}} dz_i - \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f|_{\alpha}}{\partial Z_i} \right)_{Z_{j \neq i}} (k dz_i + z_i dk) = 0 \quad (\text{A.101})$$

Colocando os termos comuns em evidência,

$$\left[\lambda k^{\lambda-1} f|_{\beta} - \sum_{i=1}^m z_i \left(\frac{\partial f|_{\alpha}}{\partial Z_i} \right)_{Z_{j \neq i}} \right] dk + \sum_{i=1}^m \left[k^{\lambda} \left(\frac{\partial f|_{\beta}}{\partial z_i} \right)_{z_{j \neq i}} - k \left(\frac{\partial f|_{\alpha}}{\partial Z_i} \right)_{Z_{j \neq i}} \right] dz_i = 0 \quad (\text{A.102})$$

Uma forma de cumprir a condição imposta pela equação é fazer todas as derivadas sejam iguais à zero. Desde que as variáveis $z_1, z_2, \dots, z_m$ e k sejam independentes e arbitrárias, as suas derivadas são diferentes de zero. Portanto, a única forma da soma do lado esquerdo da igualdade ser nula é fazer todos os termos entre chaves iguais à zero. Assim,

$$k^{\lambda} \left(\frac{\partial f|_{\beta}}{\partial z_i} \right)_{z_{j \neq i}} - k \left(\frac{\partial f|_{\alpha}}{\partial Z_i} \right)_{Z_{j \neq i}} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (\text{A.103})$$

$$\lambda k^{\lambda-1} f|_{\beta} - \sum_{i=1}^m z_i \left(\frac{\partial f|_{\alpha}}{\partial Z_i} \right)_{Z_{j \neq i}} = 0 \quad (\text{A.104})$$

As Equações A.16 e A.17 podem ser escritas, respectivamente, como:

$$\left(\frac{\partial f|_{\alpha}}{\partial Z_i} \right)_{Z_{j \neq i}} = k^{\lambda-1} \left(\frac{\partial f|_{\beta}}{\partial z_i} \right)_{z_{j \neq i}} \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (\text{A.105})$$

$$\sum_{i=1}^m z_i \left(\frac{\partial f|_{\alpha}}{\partial Z_i} \right)_{Z_{j \neq i}} = \lambda k^{\lambda-1} f|_{\beta} \quad (\text{A.106})$$

Substituindo a Equação A.18 na Equação A.19, obtém-se:

$$\sum_{i=1}^m k^{\lambda-1} z_i \left(\frac{\partial f|_{\beta}}{\partial z_i} \right)_{z_{j \neq i}} = \lambda k^{\lambda-1} f|_{\beta} \quad (\text{A.107})$$

Ou seja,

$$\sum_{i=1}^m z_i \left(\frac{\partial f|_{\beta}}{\partial z_i} \right)_{z_{j \neq i}} = \lambda f|_{\beta} \quad (\text{A.108})$$

Portanto,

$$\sum_{i=1}^m z_i \left[\frac{\partial f(z_1, z_2, \dots, z_m)}{\partial z_i} \right]_{z_{j \neq i}} = \lambda f(z_1, z_2, \dots, z_m) \quad (\text{A.109})$$