



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto Politécnico

Sérgio Silva de Sousa

Estimando parâmetros de interação binária para a equação de Peng-Robinson via otimização multiobjetivo: um estudo com a regra clássica de mistura de Van Der Waals

Nova Friburgo

2022

Sérgio Silva de Sousa

Estimando parâmetros de interação binária para a equação de Peng-Robinson via otimização multiobjetivo: um estudo com a regra clássica de mistura de Van Der Waals



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Matemática Aplicada e Computação Científica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira

Nova Friburgo

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

S725 Sousa, Sérgio Silva de

Estimando parâmetros de interação binária para a equação de Peng-Robinson via otimização multiobjetivo: um estudo com a regra clássica de mistura de Van Der Waals / Sérgio Silva de Sousa. - 2022.

148 f. : il.

Orientador: Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira.
Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) –
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto
Politécnico.

1. Sistema binário (matemática) – Teses. 2. Otimização matemática – Teses. 3. Van der Waals, Forças de – Teses. I. Oliveira, Luiz Nélio Henderson Guedes de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

519.852

Bibliotecária: Pâmela Lisboa Flegr

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Sérgio Silva de Sousa

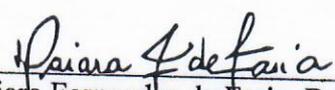
**Estimando Parâmetros de Interação Binária para a Equação de Peng-Robinson via
Otimização Multiobjetivo: Um Estudo com a Regra Clássica de Mistura de van der Waals**

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor ao Programa de
Pós-Graduação em Modelagem Computacional
do Instituto Politécnico, da Universidade do
Estado do Rio de Janeiro.

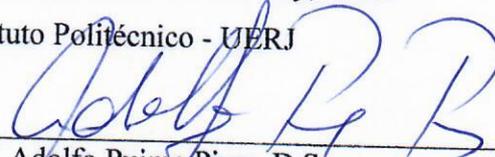
Aprovada em 18 de março de 2022.

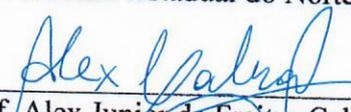
Banca examinadora:


Prof. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira, D.Sc. (Orientador)
Instituto Politécnico - UERJ


Prof.^a Daiara Fernandes de Faria, D.Sc.
Instituto Politécnico - UERJ


Prof. Graziene de Souza Boy, D.Sc.
Instituto Politécnico - UERJ


Prof. Adolfo Puime Pires, D.Sc.
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro


Prof. Alex Junior de Freitas Cabral, D.Sc.
Universidade Federal do Oeste do Pará

Nova Friburgo

2022

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, a toda minha família, em especial à Vera Lúcia Silva de Sousa e Ananias Venceslau de Sousa (in memorian) obrigado por tudo mana e pai. À minha esposa Mara Rejane e meu filho Lucas Mateus, que sempre estiveram do meu lado e me incentivaram nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira, pela mão amiga que muito contribuiu para o desenvolvimento dessa pesquisa. A todos os professores do IPRJ e ao corpo técnico pelo excelente trabalho que desenvolvem, apesar das condições adversas, em especial ao Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis pelo apoio e incentivo e ao Prof. Dr. Acir Moreno Soares Junior pelas dicas essenciais no desenvolvimento dessa pesquisa.

A UFOPA por incentivar seu corpo docente a qualificação e a todos os meus amigos do doutorado (Adriana, Breno, Gessica, Janaína, Narcisa, Octávio, Tânia e Taciano), pela amizade e parceria. Obrigado amigos, sem o apoio de vocês essa jornada não seria possível.

Quando uma criatura humana
desperta para um grande sonho
e sobre ele lança toda a força de sua alma,
todo o Universo conspira a seu favor.

Johann Goethe.

RESUMO

SOUSA, Sérgio Silva de. *Estimando parâmetros de interação binária para a equação de Peng-Robinson via otimização multiobjetivo: um estudo com a regra clássica de mistura de Van Der Waals*. 2022. 148 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2022.

As equações de estado cúbicas, apesar de sua simplicidade matemática, têm se mostrado muito versáteis na simulação de modelos termodinâmicos. Elas são capazes de representar a continuidade entre as fases fluidas e, conseqüentemente, podem ser usadas para representar equilíbrio líquido-vapor (*ELV*) de substâncias puras e misturas. Ao longo do tempo, estas equações ganharam enorme aceitação na indústria petrolífera, como um modelo robusto e confiável, para prever *ELV* de sistemas em alta pressão. Regras de mistura são usadas em combinação com equações cúbicas de estado para uma representação completa de misturas e fluidos. Essas regras de misturas exigem parâmetros de interação binária K_{ij} , empiricamente determinados, para descrever o *ELV* com maior acurácia. A falta desses parâmetros de interação binária muitas vezes resultam em *ELV* imprecisos. Nas últimas décadas, houve um aumento na utilização da otimização multiobjetivo para resolver diversos problemas de otimização em diferentes áreas da matemática e engenharia. Partindo desse enfoque, o objetivo deste trabalho é estimar os parâmetros de interação binária K_{ij} , utilizando-se a regra clássica de misturas de van der Waals, vinculado a equação de estado de Peng-Robinson, aplicando-se o método de otimização multiobjetivo *MOPSO light*. O presente trabalho mostra ótimos resultados na minimização dos erros das propriedades analisadas (pressão e composição), dos parâmetros K_{ij} para 22 misturas não polares em comparação com 4 outras equações encontradas na literatura.

Palavras-chave: Equação de estado. Mistura. Otimização multiobjetivo. Parâmetro binário.

ABSTRACT

SOUSA, Sérgio Silva de. *Estimating binary interaction parameters for the Peng-Robinson equation via multi-objective optimization: a study with the classical rule of Van Der Waals mixtures*. 2022. 148 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2022.

Cubic equations of state, despite their mathematical simplicity, have proved to be very versatile in the simulation of thermodynamic models. They are able to represent the continuity between fluid phases and, consequently, can be used to represent vapor-liquid equilibrium (*VLE*) of pure substances and mixtures. Over time, these equations have gained wide acceptance in the oil industry as a robust and reliable model for predicting *VLE* of high-pressure systems. Mixing rules are used in combination with cubic equations of state for a complete representation of mixtures and fluids. These mixing rules require empirically determined binary interaction parameters K_{ij} to describe the *VLE* more accurately. The lack of these binary interaction parameters often results in inaccurate *VLEs*. In recent decades, there has been an increase in the use of multi-objective optimization to solve various optimization problems in different areas of mathematics and engineering. Based on this approach, the objective of this work is to estimate the binary interaction parameters K_{ij} , using the classic van der Waals rule of mixtures, linked to the Peng-Robinson equation of state, applying the multi-objective optimization method *MOPSO light*. The present work shows excellent results in minimizing the errors of the analyzed properties (pressure and composition), of the K_{ij} parameters for 22 non-polar mixtures in comparison with four other equations found in the literature.

Keywords: Equation of state. Mixture. Multi-objective optimization. Binary parameter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Gás Realizando Trabalho dW após percorrer uma distância ds , devido a uma pressão P	19
Figura 2	- Sistema isolado contendo duas regiões I e II	35
Figura 3	- Equilíbrio de m componentes em duas fases α e β	36
Figura 4	- Gráfico Pressão x Volume análise no ponto crítico.	39
Figura 5	- Z em função da P_r para vários compostos em diferentes temperaturas reduzidas (T_r).	41
Figura 6	- Gráfico Pressão \times Volume análise no ponto crítico.	43
Figura 7	- Número de modificações da equação de estado de Peng-Robinson entre 1975 e 2019.	49
Figura 8	- A razão $\frac{f}{p}$ do metano se aproxima de 1 quando a pressão tende a zero	56
Figura 9	- Gráfico Pressão x Composição (P_{xy}) $75^\circ C$	70
Figura 10	- Gráfico Temperatura x Composição (T_{xy}) $70KPa$	71
Figura 11	- Frente de Pareto processo de minimização	75
Figura 12	- Relação entre o domínio K_{ij} e as imagens $f_1 = EY(\%)$ e $f_2 = EP(\%)$	85
Figura 13	- Fluxograma Bol P	89
Figura 14	- Ponto Intermediário de Distância Máxima (PIDM)(\blacktriangledown) e a reta r que liga as extremidades da frente de Pareto.	91
Figura 15	- Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de $CH_4-C_2H_6$	94
Figura 16	- Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de $CH_4-C_3H_8$	95
Figura 17	- Gráfico P_{xy} da mistura CH_4 e C_2H_6 a $199,92K$ com diferentes parâmetros.	102
Figura 18	- Isotermas de CH_4 e C_2H_6 em $195,44K$ e $199,92K$ com diferentes parâmetros.	103
Figura 19	- Isotermas de CH_4 e C_2H_6 em $192,39K$ e $193,92K$ com diferentes parâmetros.	103
Figura 20	- Isotermas de CH_4 e C_2H_6 em $189,65K$ e $190,94K$ com diferentes parâmetros.	104
Figura 21	- Isotermas de CH_4 e C_2H_6 em $158,15K$ e $188,04K$ com diferentes parâmetros.	104
Figura 22	- Composição calculada de CH_4 e C_2H_6 em $195,44K$ e $199,92K$ com diferentes parâmetros.	105
Figura 23	- Composição calculada de CH_4 e C_2H_6 em $193,92K$ com diferentes parâmetros.	105
Figura 24	- Composição calculada de CH_4 e C_2H_6 em $192,39K$ com diferentes parâmetros.	106

Figura 25 - Composição calculada de CH_4 e C_2H_6 em 189,65K com diferentes parâmetros.	106
Figura 26 - Composição calculada de CH_4 e C_2H_6 em 190,94K com diferentes parâmetros.	107
Figura 27 - Composição calculada de CH_4 e C_2H_6 em 158,15K e 188,04K com diferentes parâmetros.	107
Figura 28 - Evolução do erro relativo percentual da Pressão para diferentes K_{ij} . . .	108
Figura 29 - Evolução do erro relativo percentual da Composição para diferentes K_{ij} . . .	108
Figura 30 - Gráfico P_{xy} da mistura $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 213,71K com diferentes parâmetros.	109
Figura 31 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 213,71K com diferentes parâmetros. . . .	110
Figura 32 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 195,2K com diferentes parâmetros. . . .	111
Figura 33 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 192,3K com diferentes parâmetros. . . .	111
Figura 34 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 190,95K com diferentes parâmetros. . . .	112
Figura 35 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 190,95K com diferentes parâmetros. . . .	112
Figura 36 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 187,54K com diferentes parâmetros. . . .	113
Figura 37 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 172,04K com diferentes parâmetros. . . .	113
Figura 38 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 158,15K com diferentes parâmetros. . . .	114
Figura 39 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 146,26K com diferentes parâmetros. . . .	114
Figura 40 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 130,37K com diferentes parâmetros. . . .	115
Figura 41 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 213,71K com diferentes parâmetros.	115
Figura 42 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 195,2K com diferentes parâmetros.	116
Figura 43 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 192,3K com diferentes parâmetros.	116
Figura 44 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 190,95K com diferentes parâmetros.	117
Figura 45 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 190,58K com diferentes parâmetros.	117
Figura 46 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 187,54K com diferentes parâmetros.	118
Figura 47 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 172,04K com diferentes parâmetros.	118
Figura 48 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 158,15K com diferentes parâmetros.	119
Figura 49 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 144,26K com diferentes parâmetros.	119

Figura 50 - Composição calculada de (CH_4) - (C_3H_8) a 130,37K com diferentes parâmetros.	120
Figura 51 - Evolução do erro relativo da Pressão para diferentes K_{ij}	120
Figura 52 - Evolução do erro relativo da Composição para diferentes K_{ij}	121
Figura 53 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Metano(CH_4) - Butano(C_4H_{10}).134	
Figura 54 - Gráfico P_{xy} Metano(CH_4) - Butano(C_4H_{10}).	134
Figura 55 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Etano(C_2H_6) - Propano (C_3H_8).	135
Figura 56 - Gráfico P_{xy} Etano(C_2H_6) - Propano (C_3H_8).	135
Figura 57 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Etano(C_2H_6) - Butano(C_4H_{10}).136	
Figura 58 - Gráfico P_{xy} de Etano(C_2H_6) - Butano(C_4H_{10}).	136
Figura 59 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Propano(C_3H_8) - Butano (C_4H_{10}).	137
Figura 60 - Gráfico P_{xy} de Propano(C_3H_8) - Butano(C_4H_{10}).	137
Figura 61 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Octano(C_8H_{18}) - Decano($C_{10}H_{22}$).	138
Figura 62 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Octano(C_8H_{18}) - Dodecano($C_{12}H_{26}$).	138
Figura 63 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Decano($C_{10}H_{22}$) - Dodecano($C_{12}H_{26}$).	139
Figura 64 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Propileno(C_3H_6) - Propano(C_3H_8).	139
Figura 65 - Gráfico P_{xy} de Propileno(C_3H_6) - Propano(C_3H_8).	140
Figura 66 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de 1Buteno(C_4H_8) - 1Hexeno(C_6H_{12}).	140
Figura 67 - Gráfico P_{xy} de 1Buteno(C_4H_8) - 1Hexeno(C_6H_{12}).	141
Figura 68 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Metano(CH_4) - DióxidoCarbono(CO_2).141	
Figura 69 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Nonano(C_9H_{20}) - Ciclohexano(C_6H_{12}).	142
Figura 70 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Nonano(C_9H_{20}) - Tolueno(C_7H_8).	142
Figura 71 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Nonano(C_9H_{20}) - mXileno(C_8H_{10}).	143
Figura 72 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Nonano(C_9H_{20}) - pXileno(C_8H_{10}).	143
Figura 73 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Heptano(C_7H_{16}) - oXileno(C_8H_{10}).	144
Figura 74 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Heptano(C_7H_{16}) - mXileno(C_8H_{10}).	144

Figura 75 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Heptano(C_7H_{16}) - pXileno(C_8H_{10}).	145
Figura 76 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Heptano(C_7H_{16}) - Etilbenzeno(C_8H_{10}).	145
Figura 77 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Nitrogênio(N_2) - DióxidoCarbono(CO_2).	146
Figura 78 - Gráfico P_{xy} de Nitrogênio(N_2) - DióxidoCarbono(CO_2).	146
Figura 79 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Nitrogênio(N_2) - Etano(C_2H_6).	147
Figura 80 - Gráfico P_{xy} de Nitrogênio(N_2) - Etano(C_2H_6).	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Parâmetros específicos para diferentes <i>EoS</i>	47
Tabela 2	- Parâmetros da Acetonitrila e Nitrometano a $75^{\circ}C$	68
Tabela 3	- Composições de C_2H_3N e CH_3NO_2	69
Tabela 4	- Classificação dos principais casos de <i>ELV</i>	86
Tabela 5	- Parâmetros K_{ij} estimados pelas <i>EOS</i>	93
Tabela 6	- Comparação entre a PR-SOMA e várias <i>EOS</i>	97
Tabela 7	- Comparação entre o PR- F_1 e várias <i>EOS</i>	98
Tabela 8	- Comparação entre o PR- F_2 e várias <i>EOS</i>	99
Tabela 9	- Comparação entre o PR-PIDM e várias <i>EOS</i>	100
Tabela 10	- Comparação entre o PR-PCV e várias <i>EOS</i>	101

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	14
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
1.1	Energia Interna (U)	18
1.2	Entalpia (H)	22
1.3	Energia livre de Helmholtz (A)	24
1.4	Energia livre de Gibbs (G)	25
1.5	Funções de potencial	26
1.6	Relações de Maxwell	28
2	CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO DE FASE	31
2.1	Sistemas homogêneos abertos	31
2.2	Crítérios de equilíbrio para sistemas heterogêneos isolado	34
2.3	Equação de Gibbs-Duhem	37
2.4	Regra de fase de Gibbs	38
3	EQUAÇÕES DE ESTADO	40
3.1	Equação de van der Waals (VDW)	41
3.2	Equação de estado cúbica genérica	46
3.3	Equação de Peng-Robinson (PR)	48
3.3.1	<u>Equação de Peng-Robinson aplicada a mistura</u>	51
4	FUGACIDADE	53
4.1	Fugacidade através do potencial químico	53
4.2	Fugacidade através da energia livre de Gibbs	55
4.3	Fugacidade como critério para equilíbrio de fase em mistura	62
4.4	Cálculo do ponto de bolha P no ELV (Bol P)	68
4.4.1	<u>Diagrama de fases P_{xy} e T_{xy} da Acetonitrila e Nitrometano</u>	68
5	PROBLEMAS DE OTIMIZAÇÃO	72
5.1	Otimização mono-objetivo	72
5.2	Otimização multiobjetivo	73
5.3	Dominância de Pareto	74
5.4	Otimização por enxame de partícula	76
5.4.1	<u>MOPSO LIGHT</u>	78
5.5	Estimação dos parâmetros K_{ij} via otimização multiobjetivo	82
5.6	Nova metodologia para determinação dos parâmetros K_{ij}	82
5.7	Cálculo da pressão de saturação (Bol P) usando-se equações de estado	85
6	RESULTADOS	90
6.1	Escolha dos parâmetros K_{ij}	90

6.2	Parâmetros K_{ij} estimados via otimização multiobjetivo	92
6.3	Análise de frentes de Pareto	94
6.3.1	<u>Mistura Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6)</u>	94
6.3.2	<u>Mistura Metano (CH_4) - Propano (C_3H_8)</u>	95
6.4	Comparação entre as otimizações mono-objetivo e multiobjetivo	96
6.5	Análise gráfica das misturas Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6) e Me- tano (CH_4) - Propano (C_3H_8)	102
6.5.1	<u>Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6)</u>	102
6.5.2	<u>Metano (CH_4) - Propano (C_3H_8)</u>	109
	CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	122
	REFERÊNCIAS	124
	APÊNDICE A – Algoritmo para resolução analítica da equação cúbica de estado em função de Z	133
	APÊNDICE B – Frente de Pareto de diferentes misturas	134
	APÊNDICE C – Trabalhos gerados a partir da tese	148

INTRODUÇÃO

Os pesquisadores das mais diversificadas áreas enfrentam diariamente problemas tecnológicos de complexidade crescente em vários domínios, como processamento de imagens, desenvolvimento de aparatos mecânicos, construção e manutenção de sistemas de engenharia. Essas diversidades podem, frequentemente, ser expressas e tratadas como um problema de otimização em que se define uma função objetivo (otimização mono-objetivo), função de custo ou lucro (às vezes mais de uma função, otimização multiobjetivo) a serem minimizada ou maximizada considerando todos os parâmetros e restrições do problema (RAO, 2019).

Otimização seria, então, o ato de se obter o melhor resultado em determinadas circunstâncias, pois os engenheiros precisam tomar várias decisões tecnológicas e gerenciais em diversos estágios da solução de um problema (SARKER; NEWTON, 2007). O objetivo final de todas essas decisões é minimizar o esforço necessário ou maximizar o benefício desejado.

Para Chang (2015), a otimização multiobjetivo (também conhecida como programação multiobjetivo, otimização vetorial, otimização multicritério, otimização multiatributo ou otimização de Pareto) é uma área de tomada de decisão multi-critérios, relacionada a problemas de otimização matemática envolvendo mais de uma função objetivo a ser otimizada simultaneamente.

A otimização multiobjetivo foi aplicada a muitos campos da ciência e da engenharia, onde as melhores decisões precisam ser tomadas na presença de *trade-offs* entre dois ou mais objetivos que podem estar em contraposição (CUI et al., 2017). De fato, em muitas aplicações práticas de engenharia, os engenheiros precisam tomar decisões entre objetivos de conflito, como maximizar desempenho, minimizando o consumo de combustível e a emissão de poluentes de um veículo. Nesses casos, um estudo de otimização multiobjetivo deve ser realizado, o que fornece várias soluções representando os *trade-offs* entre as funções objetivo.

Ngatchou, Zarei e El-Sharkawi (2005) relatam que mesmo para um problema de otimização multiobjetivo trivial é improvável que uma única solução possa otimizar simultaneamente cada objetivo existente. Em muitos casos, as funções objetivo são consideradas conflitantes, sendo essa uma característica dos problemas de otimização multiobjetivo, existir um conjunto numeroso de soluções aceitáveis (soluções ótimas de Pareto) que são superiores às demais soluções no espaço de busca quando todos os objetivos são considerados. Esse conceito (soluções ótimas de Pareto) foi formulado pelo economista italiano Vilfredo Pareto no século XIX e constitui-se como a origem da pesquisa na otimização multiobjetivo (PARETO, 1964).

Dessa forma, torna-se importante encontrar não apenas uma única solução ótima

de Pareto, mas o maior número possível de soluções. Isso ocorre porque qualquer par dessas soluções constituem uma compensação entre os objetivos conflitantes e os usuários ou tomadores de decisão que estarão em uma melhor posição para fazer uma escolha dentro do espaço de soluções, a que melhor atenda aos seus interesses.

Revisão da Bibliografia

Equações de estado (*Equations Of State - EOS*) são formulações matemáticas que procuram modelar as propriedades termodinâmicas, pressão de vapor, temperatura, volume, fugacidade, coeficientes de atividade e o equilíbrio líquido vapor (*ELV*) em misturas, sendo essenciais na modelagem de uma ampla gama de processos industriais e naturais. Várias EOS já foram propostas para prever essas propriedades, estando entre as mais conhecidas: a equação de van der Waals (*VDW*), 1873; a equação de Soave-Redlich-Kowng (*SRK*), 1972; equação de Peng-Robinson (*PR*), 1976; a equação de Patel-Teja (*PT*), 1982.

Para Kontogeorgis e Folas (2009), o grande sucesso das EOS cúbicas, junto com as regras de mistura, reside, especialmente, na capacidade de cálculos e representação acurada de ELV de baixa e alta pressão para misturas de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos com gases (metano, N_2 , CO_2 , H_2S etc.). Misturas que são especialmente importantes na indústria petrolífera e entre as diversas regras de misturas citadas por Li e Yan (2009), em todas é acoplado um parâmetro de interação binário, K_{ij} , usado para realizar um melhor ajuste da equação aos dados experimentais.

Entre os diversos trabalhos relatados na literatura sobre a estimação desses parâmetros binários, destacam-se os trabalhos de Abu-Eishah (1991), que estimou os parâmetros de interação binária a partir de dados experimentais do ELV para cada mistura binária, e Chang, Chiu e Day (1998) que usaram o algoritmo de Levenberg-Marquardt para determinar os parâmetros de interação binária, via otimização de uma única função objetivo, encontrando o melhor parâmetro minimizando a soma dos quadrados dos resíduos. Assim como, Chiu et al. (2008) encontraram bons valores para os parâmetros de interação binária em uma determinada temperatura a partir do cálculo de *flash* isotérmico. Privat, Jaubert e Mutelet (2008), Jaubert e Privat (2010), Abedi e Nasrifar (2012), Qian, Privat e Jaubert (2013) e Abedi (2014) estimaram o parâmetro K_{ij} usando uma expressão analítica e dependente da temperatura. Já Valverde, Osmieri e Recasens (2019) usaram como função objetivo o erro molar relativo ao quadrado da composição para estimar esse parâmetro.

Recentemente, alguns pesquisadores têm mudado a maneira como a estimação de parâmetros de modelos termodinâmicos são feitos, introduzindo a otimização multi-objetivo. Entre os trabalhos mais recentes destacam-se: Menegazzo et al. (2019) que

calcularam o equilíbrio da fase de substâncias, como álcoois, utilizando uma técnica que separa o fator de compressibilidade em duas partes, uma física e outra química, utilizando otimização multi-objetivo para estimar os parâmetros de uma equação de estado; e Soares et al. (2019) que propuseram uma nova abordagem para modelagem de destilação, usando o modelo $\gamma - \phi$, juntamente com uma Equação de Estado, permitindo a simulação das propriedades termodinâmicas e físicas de misturas a base de álcool à pressão atmosférica. A técnica de otimização multiobjetivo usada foi capaz de melhorar os parâmetros que se ajustaram a três diferentes conjuntos de dados empíricos, simultaneamente, de forma equilibrada por uma análise a posteriori.

Objetivos

Motivado pelos trabalhos relatados sobre equação de estado, misturas, otimização e estimação de parâmetros binários, esta tese de doutorado em Modelagem Computacional possui como objetivo geral:

- Estimar os parâmetros de interação binária da regra clássica de mistura de van der Waals usando a equação de Peng-Robinson através da otimização multiobjetivo.

Como objetivos específicos é possível listar:

- Investigar se a metodologia de otimização multiobjetivo pode ser aplicada neste problema;
- Identificar as relações do parâmetro K_{ij} com relação aos erros das propriedades termodinâmicas analisadas;
- Encontrar parâmetros K_{ij} com essa nova abordagem para diferentes misturas binárias não polares;
- Comparar a acurácia da otimização multiobjetivo aplicada neste trabalho com outras quatro equações de estado presentes em trabalhos atuais.

Estrutura do Trabalho

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: o capítulo 1 possui conceitos fundamentais sobre termodinâmica, tais como a energia interna de um sistema, entalpia, energia livre de Helmholtz, energia livre de Gibbs, funções de potencial e as relações de Maxwell. O capítulo 2 fornece a base teórica para aplicação do programa *bol P* desenvolvido, no qual aplica-se o critério de equilíbrio de fases e a regra de fase de Gibbs. O

capítulo 3 apresenta a modelagem termodinâmica com as principais equações de estado usadas na indústria do petróleo, que são as equações de van der Waals, a equação de Peng-Robinson e essa mesma equação aplicada a regra clássica de mistura de van der Waals assim como uma formulação das equações de estado cúbica genérica. O capítulo 4 apresenta o conceito de fugacidade, proposto por Lewis, para o equilíbrio de fases, onde será demonstrado que a fugacidade pode ser determinada através do potencial químico. Nesse capítulo, ainda será realizada uma breve explanação sobre a interpretação dos diagramas P_{xy} e T_{xy} dos pontos de bolha e orvalho de misturas binárias. No capítulo 5, será abordada a formulação matemática de um problema de otimização mono e multi-objetivo, dominância de Pareto, a otimização por enxame de partículas *Particle Swarm Optimization (PSO)*, os parâmetros usados na configuração do método *MOPSOLIGHT*, a metodologia para se obter os parâmetros de interação binária K_{ij} via otimização multiobjetivo, e o algoritmo para calcular a pressão de saturação bol P usando a equação de estado de Peng-Robinson. No capítulo 6, são apresentados todos os resultados aplicados a diferentes misturas binárias e suas respectivas análises. O capítulo seguinte é destinado a conclusão e aos trabalhos futuros.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As relações de conservação de energia são a base da termodinâmica. O conceito de quantidade que é conservada é importante em muitos campos da ciência e é baseada em experiências comuns a primeira lei da termodinâmica ou o princípio da conservação de energia que afirma “*A energia não pode ser produzida nem destruída, apenas pode ser transferida ou convertida de uma forma em outra. Em suma, a energia total do sistema é sempre conservada*” (HOWELL et al., 1990).

Demorou bastante tempo para que se formulasse a primeira lei dessa forma simples, sendo o crédito atribuído a Robert Meyer (1814-1878), James Prescott Joule (1818-1889) e Hermann Helmholtz (1821-1894). Através de medidas e análises cuidadosas, eles reconheceram que as energias térmica, mecânica, elétrica e potencial podem ser transformadas uma na outra, o que implica que a energia pode ser transferida através do trabalho, como na mecânica, e por transferência de calor (STRUCHTRUP, 2014), por exemplo.

Sabendo que a mudança líquida (aumento ou diminuição) na energia total de sistema durante um processo termodinâmico é igual à diferença entre a energia total que entra e a energia total que sai do sistema durante o processo, tem-se que

$$\Delta E_{sistema} = \Delta E_{entrada} - \Delta E_{saida}. \quad (1)$$

Essa relação é mais conhecida como balanço de energia e é aplicável a qualquer tipo de sistema que passa por qualquer tipo de processo. O sucesso do uso dessa relação para resolver problemas de engenharia depende de compreender as diferentes formas de energia e reconhecer as formas pelas quais ocorrem as transferências de energia (CENGEL; BOLES, 2015).

1.1 Energia Interna (U)

Suponha-se um sistema em que é fornecida uma quantidade de calor Q e uma parte desse calor é usado para realizar trabalho W . Então, de acordo com a Equação 1, a variação de energia interna ΔU do sistema é dada por

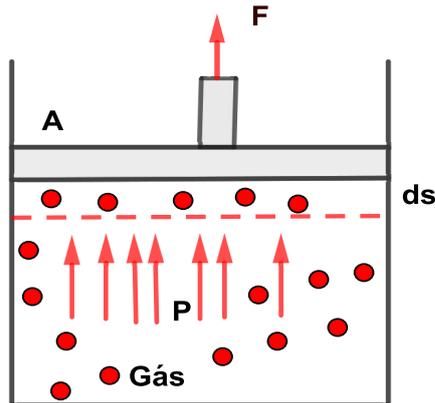
$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \quad (2)$$

sendo que a Equação 2 escrita em termos de diferencial torna-se

$$dU = dQ - dW. \quad (3)$$

Considera-se que um gás esteja contido em um dispositivo cilíndrico e um pistão móvel esteja acoplado, conforme mostrado na Figura 1, sendo a pressão inicial do gás P , o volume total V e a seção transversal área do pistão A . Se o pistão puder se mover por uma distância infinitesimal ds de maneira quase equilibrada, o trabalho diferencial realizado durante esse processo é dado por

Figura 1 - Gás Realizando Trabalho dW após percorrer uma distância ds , devido a uma pressão P .



Fonte: O autor (adaptado de Cengel e Boles (2015)), 2022.

$$dW = F ds, \quad (4)$$

no entanto,

$$P = \frac{F}{A} \quad (5)$$

logo

$$F = PA. \quad (6)$$

Substituindo a Equação 6 na Equação 4, tem-se,

$$dW = P A ds, \quad (7)$$

contudo,

$$dV = A ds. \quad (8)$$

Utilizando a Equação 8 na Equação 7,

$$dW = P dV. \quad (9)$$

Substituindo novamente a Equação 9 na Equação 3, obtém-se

$$dU = dQ - PdV. \quad (10)$$

Entretanto, a quantidade Q não é uma função de estado. O estado de um sistema muda com o suprimento de calor dQ , mas não se pode determinar de maneira taxativa o estado final do sistema, porque U ou V ou ambas as variáveis podem mudar. Em uma linguagem matemática, significa que dQ não é uma diferencial inexata (DEMTRÖDER, 2017).

Enquanto a primeira lei estabelece a relação entre o calor absorvido e o trabalho realizado por um sistema, não se coloca restrição na fonte de calor ou sua direção de fluxo. Essa restrição, no entanto, é definida pela Segunda Lei da Termodinâmica, que foi proposta por Rudolf Clausius e William Thomson (Lord Kelvin). A Segunda Lei afirma que o fluxo espontâneo de calor sempre é do corpo de temperatura mais alta para o corpo de temperatura mais baixa. Em outras palavras, todos os processos que ocorrem naturalmente tendem a ocorrer espontaneamente na direção que levará ao equilíbrio (KONDEPUDI, 2008).

A entropia S ¹ representa a energia, por grau de temperatura absoluta, T , em um sistema que não está disponível para trabalho. Segundo Campbell (2012), em termos de entropia, a segunda lei afirma que todos os processos naturais tendem a ocorrer apenas com um aumento na entropia, e a direção do processo é sempre tal que leva a um aumento na entropia. Para processos reversíveis que ocorrem em um sistema em equilíbrio com seus arredores, a mudança na entropia é definida como:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (11)$$

sendo a sua unidade o $[J/K]$. Substituindo dQ da Equação 11 na Equação 10, tem-se

$$dU = TdS - PdV \quad (12)$$

que é a equação fundamental da energia interna, U , para sistemas fechados, aplicável a qualquer processo, independentemente da reversibilidade. Para O'Connell e Haile (2005), a equação fundamental implica que se houver interesse em usar a energia interna como a variável dependente, então deve-se usar S e V como variáveis independentes, ou seja, S e V são as variáveis “naturais” ou “canônicas” quando escolhe-se uma equação de estado para ser explícita em U .

¹ O conceito de entropia foi introduzido pela primeira vez na física teórica por R. J. Clausius (1822-1888) em meados do século XIX (ZEMANSKY; DITTMAN, 1979).

Para processos irreversíveis, isto é, aqueles nos quais a energia se torna menos disponível ou utilizável, a entropia satisfaz a desigualdade

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (13)$$

a Equação 13, também chamada de desigualdade de Clausius, afirma que a mudança de entropia é maior ou igual ao calor fornecido ou retirado do sistema dividido pela temperatura, e decorre do fato de a entropia aumentar nos processos irreversíveis (MOREIRA, 1999). Substituindo a Equação 12 na Equação 13, tem-se

$$dS \geq \frac{dU + PdV}{T} \quad (14)$$

o que implica em

$$dU \leq TdS - PdV. \quad (15)$$

Se a entropia S e o volume V forem constantes, $dS = dV = 0$ e, portanto,

$$dU_{S;V} \leq 0. \quad (16)$$

Segundo a Equação 16, tem-se que se S e V forem constantes, a energia U tende a um mínimo em um processo irreversível em um sistema fechado e permanece constante em um processo reversível. Como todos os processos tendem ao equilíbrio, pode-se dizer que uma aproximação de equilíbrio com S e V constantes ocorre em uma diminuição de U . Logo, a Equação 16 fornece um critério de equilíbrio para um sistema isolado (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998).

Na Equação 12, a variável de estado U está em função de duas variáveis, S e V , sendo possível escrever

$$U = U(S, V). \quad (17)$$

Do cálculo de várias variáveis (STEWART; ROMO, 2006), seja

$$z = f(x, y), \quad (18)$$

então a sua diferencial total é dada por

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (19)$$

onde os subscritos x e y indicam que estes parâmetros são constantes e para uma função

com n variáveis $z = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ tem-se,

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_{i \neq 1}} dx_1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_{i \neq 2}} dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial x_i}\right)_{x_1, x_2, x_{j \neq i}} dx_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial z}{\partial x_i}\right)_{x_1, x_2, x_{j \neq i}} dx_i \quad (20)$$

onde dx_i representa a diferencial de x_i , ou seja, o incremento da variável x_i .

As definições de temperatura e pressão são desenvolvidas a partir da Equação 12. Aplicando a diferencial total $U = U(S, V)$, obtém-se,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV. \quad (21)$$

As duas derivadas parciais, nessa expressão, são parâmetros intensivos², pois o quociente de dois parâmetros extensivos³ é um parâmetro intensivo (HOWELL et al., 1990). Desse modo, se na Equação 12 a entropia for constante, $dS = 0$, logo $dU = -PdV$, o que em termos da derivada parcial escreve-se

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (22)$$

e de forma análoga se o volume for constante $dV = 0$, seguindo que $dU = TdS$ e, portanto, a Equação 12 em termos de derivada parcial se reduz a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T. \quad (23)$$

1.2 Entalpia (H)

Na termodinâmica, muitos problemas contêm repetidamente o grupo de propriedades $U + PV$. Para avaliar esse grupo em um determinado estado, é necessário encontrar os valores de U , V e P de alguma fonte de dados. Por conveniência, é definida uma propriedade chamada de entalpia, à qual é atribuído o símbolo H . A entalpia refere-se a máxima energia disponível em um sistema termodinâmico (HOWELL et al., 1990).

Para determinar a entalpia parti-se da Equação 12, $dU = TdS - PdV$ adicionando-se $d(PV)$ em ambos os lados, de forma que,

$$dU + d(PV) = TdS - PdV + d(PV). \quad (24)$$

² Parâmetros que não dependem da extensão do sistema, por exemplo, P e T .

³ Parâmetros que dependem da extensão do sistema, por exemplo V, U e S (KORETSKY, 2007).

O primeiro termo da Equação 24 pode ser reescrito como

$$d(U + PV) = TdS - PdV + PdV + VdP \quad (25)$$

e, além disso, ao segundo membro foi aplicado a derivada do produto, então

$$d(U + PV) = TdS + VdP \quad (26)$$

onde o termo entre parêntesis é a entalpia

$$H = U + PV \quad (27)$$

sendo está dependente da entropia e da pressão, ou seja, se

$$H = H(S, P), \quad (28)$$

logo,

$$dH = TdS + VdP \quad (29)$$

sendo a condição de equilíbrio e seu valor mínimo ocorrendo com entropia e pressão constante, ou seja,

$$(dH)_{(S,P)} \leq 0. \quad (30)$$

Na Equação 29 se a pressão for constante, $dP = 0$, logo $dH = TdS$. Na forma de derivadas parciais

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad (31)$$

e se a entropia S for constante $dS = 0$. Então, $dH = VdP$ na forma de derivadas parciais

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (32)$$

1.3 Energia livre de Helmholtz (A)

Em sistemas fechados mantidos a temperatura e volume constantes, uma quantidade termodinâmica chamada energia de Helmholtz⁴ ou energia livre de Helmholtz evolui para seu valor mínimo. O termo “energia livre“ está em uso porque a energia de Helmholtz é a disponível para trabalho em um processo reversível idealizado (MACH, 2012). Para determiná-la, a partir da Equação 12 ($dU = TdS - PdV$), tem-se que

$$TdS = dU + PdV \quad (33)$$

e, seja a identidade

$$d(TS) = TdS + SdT, \quad (34)$$

logo,

$$TdS = d(TS) - SdT \quad (35)$$

Substituindo-se a Equação 35 na Equação 33

$$d(TS) - SdT = dU + PdV, \quad (36)$$

decorre que

$$d(TS) - dU = SdT + PdV \quad (37)$$

e, aplicando a propriedade da diferença das derivadas no primeiro termo da Equação 37,

$$-d(U - TS) = SdT + PdV \quad (38)$$

e, logo

$$d(U - TS) = -SdT - PdV \quad (39)$$

o termo entre parêntesis da Equação 39, é denominado de energia livre de Helmholtz e simbolizado pela letra A ,

$$A = U - TS. \quad (40)$$

⁴ Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894), físico e médico alemão atuou em vários ramos da física teórica estabelecendo princípios gerais da termodinâmica (tais como a energia livre)(SOUZA FILHO, 1995).

Uma outra forma de se fazer a notação de dependência de A em função de T e V é dada por

$$A = A(T, V) \quad (41)$$

implicando em,

$$dA = -SdT - PdV, \quad (42)$$

que é dependente da temperatura e do volume. Sendo a condição de equilíbrio e seu valor mínimo ocorrendo com entropia e pressão constante, isto é, na Equação 42 se a temperatura for constante, $dT = 0$, implica que $dA = -PdV$, que em termos de derivadas parciais decorre em

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (43)$$

Por outro lado, se o volume for constante $dV = 0$, implicando que $dA = -SdT$ que em termos de derivadas parciais leva a

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (44)$$

1.4 Energia livre de Gibbs (G)

Se a pressão e a temperatura de um sistema fechado forem mantidas constantes, então a quantidade que é minimizada em equilíbrio é a energia de Gibbs⁵. Também chamada de Energia livre de Gibbs, essa quantidade é denotada por G . Como no caso de Helmholtz, o termo “energia livre” é usado para observar o fato de que G é a energia máxima disponível para realizar o trabalho (através de um processo reversível) e determinar se uma reação química é ou não possível, sendo definida como uma função de estado.

Partindo-se da Equação 29 e subtraindo, de ambos os lados dessa igualdade, o termo $d(TS)$, tem-se

$$dH - d(TS) = TdS + VdP - d(TS) \quad (45)$$

no lado esquerdo usando as propriedade da subtração das derivadas e no lado direito

⁵ Josiah Willard Gibbs (1839-1903), nascido em Connecticut (EUA) foi professor de matemática em Yale, desenvolveu trabalhos na termodinâmica do equilíbrio químico, na mecânica estatística e foi o criador da análise vetorial (FAIRES; SIMMANG, 1981).

aplicando a derivada do produto no termo $d(TS)$ decorre

$$d(H - TS) = TdS + VdP - TdS - SdT, \quad (46)$$

resultando em

$$d(H - TS) = -SdT + VdP. \quad (47)$$

O termo entre parêntesis é chamado de energia livre de Gibbs ($G = H - TS$), sendo dependente da temperatura e da pressão, ou seja,

$$G = G(T, P), \quad (48)$$

implicando que

$$dG = -SdT + VdP. \quad (49)$$

De modo análogo ao que foi feito na entropia e na energia livre de Helmholtz, se a temperatura for constante, $dT = 0$, e $dG = VdP$, e em termos de derivadas parciais, escreve-se

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (50)$$

Por outro lado, se a pressão for constante, $dP = 0$ e $dG = -SdT$ e, novamente, em termos de derivadas parciais, obtém-se

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S. \quad (51)$$

A Equação 49 é conhecida como a equação de Gibbs e corresponde a uma relação diferencial entre propriedades termodinâmicas entre T e P , sendo válida para todas as substâncias simples (STRUCHTRUP, 2014).

1.5 Funções de potencial

As variáveis termodinâmicas energia interna, energia livre de Helmholtz, energia livre de Gibbs e a entalpia, também, são chamados de potenciais termodinâmicos. A vantagem de sua introdução é baseada no fato de que todas as variáveis termodinâmicas podem ser escritas como derivadas parciais desses potenciais. Os diferenciais totais dos potenciais, conforme visto nas Equações 12, 29, 42 e 49, também são chamados de

equações fundamentais da termodinâmica:

$$\begin{cases} dU = TdS - PdV, \\ dH = TdS + VdP, \\ dA = -SdT - PdV, \\ dG = -SdT + VdP. \end{cases} \quad (52)$$

Em todos os processos espontâneos ocorrem a diminuição das funções potenciais U , H , A e G , e seu equilíbrio é caracterizado por seus valores mínimos nas condições dadas:

$$(dU)_{(S,V)} \leq 0, \quad (53)$$

$$(dH)_{(S,P)} \leq 0, \quad (54)$$

$$(dA)_{(T,V)} \leq 0 \quad (55)$$

e

$$(dG)_{(T,P)} \leq 0 \quad (56)$$

onde os subscritos entre parênteses indicam a quantidade que é mantida constante. Comparando as equações derivadas nas seções anteriores, obtém-se as chamadas identidades termodinâmicas.

A partir das Equações 22 e 43, tem-se

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P, \quad (57)$$

já pelas Equações 23 e 31

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad (58)$$

por outro lado, das Equações 32 e 50

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad (59)$$

e, finalmente, a partir das Equações 44 e 51

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S. \quad (60)$$

1.6 Relações de Maxwell

Como visto na seção anterior, as propriedades de uma substância pura são convenientemente representadas em termos das quatro funções fundamentais da termodinâmica e de suas diferenciais, Equações 52. Por outro lado, uma equação diferencial da forma

$$M(x, y)dx + N(x, y)dy = 0 \quad (61)$$

é uma equação diferencial exata se obedece a relação (ZILL; CULLEN, 2008),

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (62)$$

Demonstração: dada uma função $z = f(x, y)$ a sua diferencial total é dada por

$$dz = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy. \quad (63)$$

Supondo que exista uma função $f(x, y) = c$, então sua diferencial total é dada por

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = 0 \quad (64)$$

ou seja, para a Equação 64 ser exata deve existir uma função $z = f(x, y)$ tal que

$$M(x, y)dx + N(x, y)dy = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad (65)$$

o que implica em

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \quad (66a)$$

e

$$N(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x. \quad (66b)$$

Calculando-se as derivadas parciais de (M) em relação a y mantendo x constante têm-se

$$\frac{\partial (M(x, y))}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial (N(x, y))}{\partial x} \quad (67)$$

obtendo-se

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (68)$$

e, dessa forma, se a Equação 61 for exata, isto implica que

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y. \quad (69)$$

A Equação 68 é uma relação usada no cálculo para testar se um diferencial é exato ou não. Em termodinâmica, essa relação forma a base para o desenvolvimento das relações de Maxwell⁶. Aplicando-se a relação 68 nas equações 52, obtém-se:

$$dU = TdS - PdV,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V; \quad (70)$$

$$dH = TdS + VdP,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P; \quad (71)$$

$$dA = -SdT - PdV,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V; \quad (72)$$

$$dG = -SdT + VdP,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (73)$$

As Equações 70-73 são chamadas de relações de Maxwell. Elas são extremamente valiosas na termodinâmica, pois fornecem um meio de determinar relações entre quantidades mensuráveis e aquelas que não podem ser medidas diretamente ou são muito difíceis

⁶ James Clerk Maxwell(1831-1879) foi um físico e matemático britânico, se destacando em vários temas da física, em especial no trabalho sobre ondas eletromagnéticas e teoria cinética dos gases (BELÉNDEZ et al., 2018).

de se calcular. Por exemplo, uma variação na entropia

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

não pode ser medida diretamente, mas pode ser facilmente determinada, medindo-se as variações nas propriedades P , V e T (ZEMANSKY; DITTMAN, 1979).

2 CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO DE FASE

Para Hillert (2007), um sistema está em um estado de equilíbrio se a resultante das forças motrizes para todos os processos internos possíveis forem zero. Muitos tipos de processos internos podem ser considerados em vários tipos de sistemas, mas há uma classe de processos internos que deve sempre ser destacada, a transferência da quantidade de uma variável extensiva (massa, volume) de uma parte do sistema, ou seja, de um subsistema, para outro subsistema. Neste contexto, nas seções seguintes serão analisadas as leis da termodinâmica em sistemas homogêneos abertos, heterogêneos fechados, equação de Gibbs-Duhem e a regra de fase de Gibbs.

2.1 Sistemas homogêneos abertos

Um sistema homogêneo aberto é aquele em que a massa pode cruzar a fronteira do sistema, além de calor e trabalho. Para sistemas fechados (sistemas em que não há troca de matéria com a vizinhança, somente energia), considerou-se (Seção 1.1) que a energia interna U é dependente apenas da entropia S e do volume V (primeira lei da termodinâmica), logo,

$$U = U(S, V). \quad (74)$$

De forma que, sua diferencial total, assume

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (75)$$

Utilizando-se em conjunto as Equações 57 e 58 na Equação 75, tem-se,

$$dU = TdS - PdV \quad (76)$$

sendo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (77a)$$

e

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P. \quad (77b)$$

Contudo, para sistemas abertos existem variáveis independentes adicionais. Nesse

caso, deve-se usar o número de mols dos vários componentes presentes, e, portanto, U será uma função de S , V e dos m componentes, dada por:

$$U = (S, V, n_1, n_2, \dots, n_m), \quad (78)$$

que, na forma de diferencial total, torna-se

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{(V, n_i)} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{(S, n_i)} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{(S, V, n_j)} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{(S, V, n_j)_{i \neq j}} dn_i, \quad (79)$$

e, em termos de somatório,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{(V, n_i)} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{(S, n_i)} dV + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{(S, V, n_j)_{i \neq j}} dn_i. \quad (80)$$

Na Equação 80, os subscritos V e S , nas derivadas parciais, indicam que estas quantidades são mantidas constantes, e as duas primeiras derivadas, do lado direito da Equação 80, referem-se a um sistema fechado. O termo n_i indica que todos os componentes, exceto o da derivada, é mantido constante (SMITH, 2004). Pode-se reescrever a Equação 80 introduzindo uma nova função μ_i , denominada de potencial químico, expressada por

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{(S, V, n_j)_{i \neq j}}. \quad (81)$$

A quantidade μ_i foi introduzida na termodinâmica por Willard Gibbs e facilita a discussão sobre sistemas abertos ou fechados em que há mudanças de composição (massa). Gibbs definiu essa variável da seguinte forma: “o aumento da energia da massa dividido pela quantidade da substância adicionada é o potencial da substância na massa considerada, mantendo-se a entropia, volume e a massa de todos os outros componentes constantes”. Substituindo as Equações 22, 23 e 81, em 80 obtém-se

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i, \quad (82)$$

sendo 82 a Equação fundamental da termodinâmica para um sistema aberto, correspondente à Equação 76, para sistema fechado. A função μ_i é uma quantidade intensiva que depende da temperatura, pressão e composição do sistema.

O potencial químico tem uma função importante análoga à temperatura e a pressão. Uma diferença de temperatura determina a tendência do calor passar de um corpo para outro e uma diferença de pressão determina a tendência ao movimento mecânico, enquanto que a diferença de potencial químico pode ser considerada como a tendência da

matéria passar de uma fase para outra. O potencial químico é uma propriedade intensiva do sistema, assim como a temperatura e a pressão.

Procedendo de forma análoga para a entalpia, energia livre de Helmholtz e a energia livre de Gibbs, obtém-se:

$$H = H(S, P, n_1, n_2, \dots, n_m), \quad (83a)$$

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (83b)$$

e

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m). \quad (83c)$$

Aplicando-se a diferencial total

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{(P, n_i)} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{(S, n_i)} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{(S, P, n_j)} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{(S, P, n_j)_{i \neq j}} dn_i, \quad (84a)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{(V, n_i)} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{(T, n_i)} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial n_1} \right)_{(T, V, n_j)} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{(T, V, n_j)_{i \neq j}} dn_i \quad (84b)$$

e

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{(P, n_i)} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{(T, n_i)} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{(T, P, n_j)} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{(T, P, n_j)_{i \neq j}} dn_i, \quad (84c)$$

e, substituindo as identidades 57 - 60, nas Equações 84a - 84c e aplicando-se o somatório, têm-se

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i, \quad (85a)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (85b)$$

e

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i. \quad (85c)$$

A partir da definição do potencial químico, Equação 81, pode-se escrever

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{(S,V,n_j)_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{(S,P,n_j)_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{(T,V,n_j)_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{(T,P,n_j)_{i \neq j}}. \quad (86)$$

Têm-se, então, quatro expressões, sendo que cada uma é derivada de uma propriedade extensiva em relação à quantidade do componente em consideração, e cada uma utiliza um grupo fundamental de variáveis: U, S, V ; H, S, P ; A, T, V e G, T, P . A quantidade μ_i é a energia parcial molar de Gibbs, mas não é a energia interna, entalpia ou energia livre de Helmholtz parcial molar. Isso ocorre porque as variáveis independentes T e P , escolhidas para definir quantidades molares parciais, também são as variáveis independentes fundamentais da energia G (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998).

2.2 Critérios de equilíbrio para sistemas heterogêneos isolado

Considera-se um sistema completamente isolado e com duas regiões I e II , como mostra a Figura 2, caracterizado pelas variáveis de estado S, V e N , sendo N o número de moles dos m componentes químicos e U dependente dessas variáveis. Como o sistema total está isolado, todos esses estados variáveis são constantes, não há troca de trabalho ou calor com o ambiente (GREINER; NEISE; STÖCKER, 2012). Ambos os sistemas, no entanto, podem trocar mutuamente todas as formas de trabalho ou calor, ou seja,

$$\left\{ \begin{array}{l} U = U_1 + U_2 = \text{constante}, \\ S = S_1 + S_2 = \text{constante}, \\ V = V_1 + V_2 = \text{constante}, \\ N = N_1 + N_2 = \text{constante}. \end{array} \right. \quad (87)$$

Logo, diferenciando-se as Equações 87 têm-se:

Figura 2 - Sistema isolado contendo duas regiões I e II .

I	II
U_1	U_2
S_1	S_2
T_1	T_2
V_1	V_2
P_1	P_2
N_1	N_2
μ_1	μ_2
\vdots	\vdots

Fonte: O autor, 2022.

$$\begin{cases} dU = dU_1 + dU_2 = 0, \\ dS = dS_1 + dS_2 = 0, \\ dV = dV_1 + dV_2 = 0, \\ dN = dN_1 + dN_2 = 0. \end{cases} \quad (88)$$

Utilizando a Equação 82, pode-se escrever a variação de energia dU na forma

$$dU = T_1 dS_1 - P_1 dV_1 + \mu_1 dn_1 + T_2 dS_2 - P_2 dV_2 + \mu_2 dn_2 = 0 \quad (89)$$

mas

$$\begin{cases} dS_2 = -dS_1, \\ dV_2 = -dV_1, \\ dn_2 = -dn_1, \end{cases} \quad (90)$$

segue

$$dU = T_1 dS_1 - P_1 dV_1 + \mu_1 dn_1 - T_2 dS_1 - P_2 (-dV_1) + \mu_2 (-dn_1) = 0, \quad (91)$$

logo

$$(T_1 - T_2) dS_1 + (P_2 - P_1) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) dn_1 = 0. \quad (92)$$

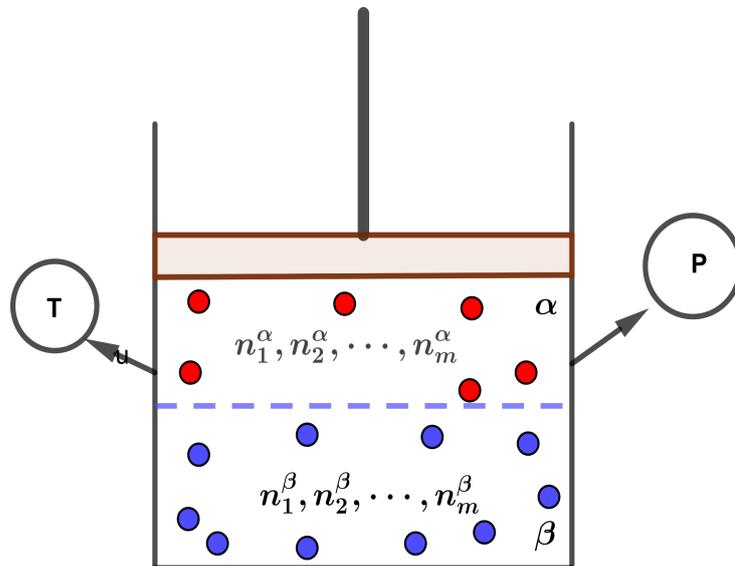
Como os valores de S , V e composição n admitem uma variação infinitesimal, para a Equação 92 ser verdadeira, segue que,

$$\begin{cases} T_1 - T_2 = 0, \\ P_2 - P_1 = 0, \\ \mu_1 - \mu_2 = 0, \end{cases} \quad (93)$$

portanto, deve-se ter necessariamente:

1. $T_1 = T_2$ (Equilíbrio Térmico);
2. $P_1 = P_2$ (Equilíbrio Mecânico);
3. $\mu_1 = \mu_2$ (Equilíbrio Químico).

Figura 3 - Equilíbrio de m componentes em duas fases α e β



Fonte: O autor, 2022.

Para um sistema fechado de múltiplos componentes, como mostra a Figura 3, podem-se estender as condições de equilíbrio entre duas ou mais fases do sistema com a pressão e a temperatura constantes, se forem indicados as \mathcal{P} fases por $\alpha, \beta, \gamma, \dots, \pi$ e as várias espécies por $1, 2, 3, \dots, m$. Gibbs provou em 1875 as seguintes relações de equilíbrio

Realizando as devidas simplificações

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0, \quad (99)$$

sendo que para um único componente, a Equação 99 torna-se

$$SdT - VdP + nd\mu = 0. \quad (100)$$

Dividindo-se a Equação 100 por n e explicitando $d\mu$ obtém-se

$$d\mu = vdP - sdT. \quad (101)$$

Portanto, a variação do potencial químico μ é dependente da variação da pressão e da temperatura ou ainda a variação de uma das variáveis μ , P e T é dependente da variação das outras duas. A Equação 99 é a equação de **Gibbs-Duhem**, sendo de importância fundamental para a termodinâmica de soluções líquidas, fazendo parte da pesquisa relacionada a este trabalho.

2.4 Regra de fase de Gibbs

Gibbs derivou uma relação simples entre o número de fases (*phases*), \mathcal{P} , em equilíbrio, o número de componentes C e o número de variáveis independentes (*freedom*) F , que deve ser especificado para descrever completamente o estado do sistema, dado por:

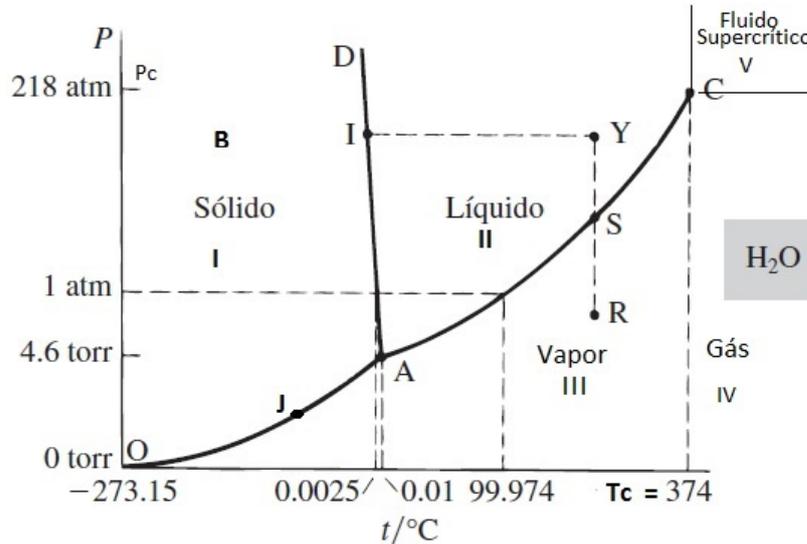
$$F = C - \mathcal{P} + 2, \quad (102)$$

sendo F o número de variáveis necessárias para determinar o estado do sistema em equilíbrio ou número de graus de liberdade (como pressão, temperatura, densidade), C número de componentes independentes e \mathcal{P} número de fases (AHMED, 2013).

Uma fase foi definida como um sistema homogêneo de composições física e química uniformes. Os graus de liberdade F para um sistema incluem propriedades intensivas, como temperatura, pressão, densidade e composição (concentração) de fases. As variáveis independentes devem ser especificadas para definir o sistema completamente. Por exemplo, no gráfico da Figura 4 (Pressão X Temperatura), que representa o diagrama de fase da água (H_2O), tem-se um único componente $C = 1$, então, o grau de liberdade será dado por $F = 3 - \mathcal{P}$ ($F = 1 - \mathcal{P} + 2 = 3 - \mathcal{P}$). Como outro exemplo, no ponto B , Y e R tem-se um grau de liberdade igual a 2 ($F = 3 - 1 = 2$), podendo variar independentemente a T

e a P e assim terá uma região sólida (I), líquida (II) ou vapor(III).

Figura 4 - Gráfico Pressão x Volume análise no ponto crítico.



Fonte: O autor (adaptado de Koretsky (2007)), 2022.

Entre a região sólida e líquida existe a chamada curva de fusão AD , onde coexistem em equilíbrio as duas fases sólida e líquida e tendo como grau de liberdade $F = 1$ ($F = 3 - 2 = 1$). De forma similar com a curva de evaporação (passagem do estado líquido para o vapor e vice-versa) AC , e a curva de sublimação (passagem direta do estado sólido para o vapor e vice versa) OA , dado um ponto específico I , S e J das curvas AD , AC e AO , respectivamente, sendo que se for fixado a pressão ou a temperatura a outra variável não pode variar livremente.

Se estiverem presentes as três fases, simultaneamente, sólido, líquido e vapor em equilíbrio mútuo $F = 0$ ($F = 3 - 3 = 0$), como não há graus de liberdade, o ponto triplo ocorre em T e P definidos, implicando apenas em um ponto onde há essa ocorrência, chamado de ponto triplo A . Por definição, a temperatura do ponto triplo da água é exatamente $273,16K$. A pressão do ponto triplo da água é igual a $4,585\text{ torr}$. Utilizando a escala de mudança de temperatura de Celsius para Kelvin dada por $T_c = T_K - 273,15$, então, no ponto triplo, a temperatura em Celsius será dada por $T_c = 0,01^{\circ}C$.

O ponto C é o ponto crítico, onde se encontram a temperatura e pressão críticas, T_c e P_c , para a água, $T_c = 647,3K = 374,15^{\circ}C$ e $P_c = 218,01\text{ atm}$. Uma diferença entre vapor e gás ocorre em relação a temperatura crítica: basicamente o vapor pode ser transformado em líquido (condensação) ou sólido (sublimação), fixando a temperatura ($T < T_c$) e aumentando a pressão. Contudo, para $T > T_c$ e $P < P_c$ o vapor não pode ser liquefeito por um aumento da pressão. Nesse caso, haverá um gás na região IV , e na região V em que $T > T_c$ e $P > P_c$ a transição entre as fases líquida e gasosa não é mais visível, tendo-se, então, o chamado fluido supercrítico.

3 EQUAÇÕES DE ESTADO

Muitas equações semi-empíricas foram propostas para descrever as propriedades dos gases reais pressão, volume e temperatura, no que se denomina comportamento PVT . O conhecimento dessas propriedades é muito útil nas engenharias química, mecânica e petrolífera, sendo que a relação entre essas variáveis pode ser representada genericamente da seguinte forma:

$$f(P, V, T) = 0. \quad (103)$$

A indústria procura encontrar equações que possam refletir com as máximas precisão e acurácia o comportamento dessas variáveis quando levadas às condições extremas. Várias equações de estado (EoS, do inglês *Equation of State*) já foram propostas. Entre as mais famosas destacam-se: a equação de van der Waals (VDW), 1873; a equação de Redlich-Kwong (RK), 1949; a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), 1972; a equação de Peng-Robinson (PR), 1976. Todas elas incluem duas ou mais constantes aplicáveis a diferentes gases reais. Com base nas teorias dos princípios dos estados correspondentes, essas equações foram desenvolvidas, nas quais as constantes são aplicáveis a todos os tipos de gases dentro de certas faixas de pressão e temperatura. Segundo Koretsky (2007), a equação de estado mais simples é a equação do gás ideal que pode ser escrita explicitamente para a pressão, em termos das propriedades intensivas do volume e da temperatura, como segue

$$PV = RT \quad (104)$$

sendo

$$R = 8,314 \frac{KJ}{molK}$$

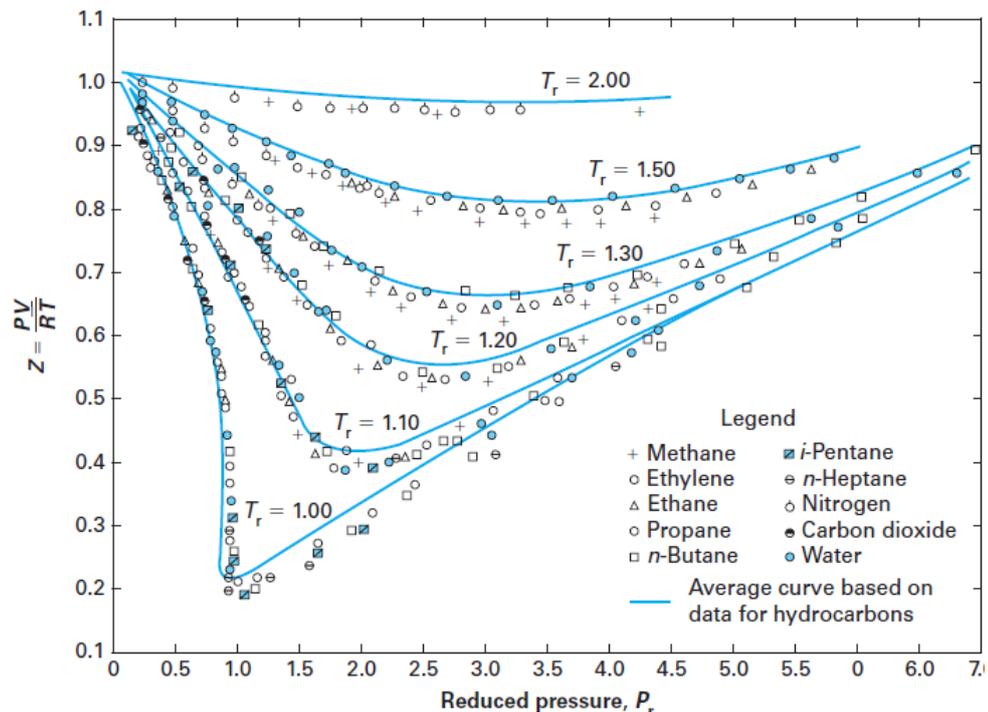
a constante universal dos gases.

A Equação 104 do gás ideal é muito simples, logo, muito conveniente de usar. Entretanto, os gases desviam-se, significativamente, do comportamento ideal em estados próximos à região de saturação e ao ponto crítico. Esse desvio na temperatura e pressão especificadas é contabilizado com acurácia pela introdução de um fator de correção chamado fator de compressibilidade Z dado por

$$Z = \frac{PV}{RT}. \quad (105)$$

Quanto mais leve for o gás, mais baixas forem as pressões e mais altas as temperaturas, mais o fator Z aproxima-se de 1, vide o gráfico da Figura 5 (Fator de Compressibilidade X Pressão Reduzida ($P_r = \frac{P}{P_c}$)), e o gás aproxima-se do comportamento dos gases ideais ($PV = RT$). Enquanto que para gases reais Z pode ser maior ou menor que a unidade, sendo $Z < 1$ quando há gases reais a baixa pressão e temperatura e $Z > 1$ no caso de alta pressão e temperatura e quanto mais longe Z estiver da unidade, maior o desvio que o gás apresenta em relação ao comportamento de um gás ideal.

Figura 5 - Z em função da P_r para vários compostos em diferentes temperaturas reduzidas (T_r).



Fonte: Dahm e Visco (2014).

3.1 Equação de van der Waals (VDW)

O primeiro modelo termodinâmico capaz de prever com expressiva exatidão o comportamento PVT foi a equação cúbica proposta pelo físico holandês Johannes Diderik van der Waals (VDW), em 1873, aos 35 anos, na defesa de sua tese intitulada “A continuidade dos estados gasoso e líquido”, na Universidade de Leiden (TANG; TOENNIES, 2010). Segundo Anderko (2000), a equação de van der Waals revolucionou a termodinâmica e atualmente as equações de estado mais usadas na indústria de petróleo são equações cúbicas do tipo van der Waals.

Van der Waals considerou que a pressão real de um sistema devia levar em consi-

deração dois termos:

$$P = P_R + P_A, \quad (106)$$

onde P_R seria a pressão ocasionada pelas forças de repulsão e P_A a pressão ocasionada pelas forças de atração. Assim,

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (107)$$

sendo que o parâmetro a leva em consideração as forças de atração entre as diferentes moléculas e o termo b é denominado de parâmetro repulsivo e representa as forças de repulsão entre as moléculas do gás, também, chamado de co-volume (BERBERAN-SANTOS; BODUNOV; POGLIANI, 2008).

Reescrevendo a Equação 107 de forma que se tenha a incógnita no volume, no seu ponto crítico, obtém-se

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0. \quad (108)$$

Deste modo, a Equação 108 é denominada de equação cúbica de estado em V , uma vez que existem para um dado valor de T_c , P_c e dos parâmetros a e b , três raízes para o volume. Para se usar VDW , precisa-se determinar os parâmetros a e b para a substância de interesse. Pode-se encontrar esses valores no ponto crítico do gráfico PV , sendo a temperatura constante.

A Equação 108 pode ser escrita, também, em função do fator de compressibilidade, substituindo-se na Equação 108, tem-se

$$\left(\frac{ZRT}{P}\right)^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)\left(\frac{ZRT}{P}\right)^2 + \frac{a}{P}\left(\frac{ZRT}{P}\right) - \frac{ab}{P} = 0 \quad (109)$$

fazendo as devidas simplificações, obtém-se:

$$Z^3 - (1+B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (110)$$

logo

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (111)$$

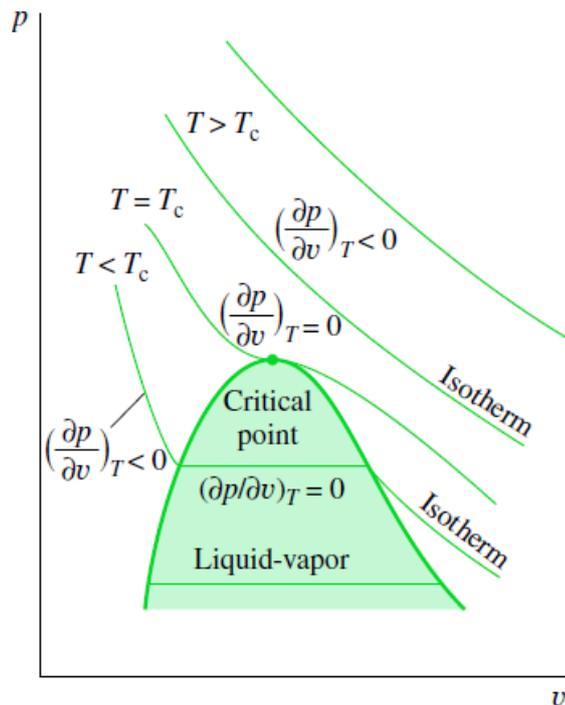
e

$$B = \frac{bP}{RT}. \quad (112)$$

A Equação 110, que é a equação de VDW , em função do fator de compressibilidade produz uma raiz real na região monofásica (componente puro) e três raízes reais na região bifásica (onde a pressão do sistema é igual à pressão de vapor da substância). Na região bifásica, a maior raiz positiva corresponde ao fator de compressibilidade da fase de vapor, Z^V ; enquanto a menor raiz positiva corresponde à da fase líquida, Z^L (AHMED, 2013).

Do cálculo, os pontos críticos ocorrem na primeira e segunda derivadas, onde a primeira derivada fornece o intervalo de crescimento e a segunda derivada o ponto de inflexão, ou seja, o ponto onde muda a sua curvatura, esses pontos são obtidos a partir do gráfico da Figura 6 (Pressão X Volume).

Figura 6 - Gráfico Pressão \times Volume análise no ponto crítico.



Fonte: Moran et al. (2010).

No ponto crítico, a Equação 107 torna-se

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}, \quad (113)$$

sendo P_c , pressão crítica, T_c , temperatura crítica e V_c , volume crítico e aplicando-se a primeira e a segunda derivadas da pressão em relação ao volume na Equação 113, tem-se:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0, \quad (114)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = -RT_c(V_c - b)^{-2} + 2aV_c^{-3} \quad (115)$$

implicando em

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3}, \quad (116)$$

no ponto crítico,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$$

logo,

$$\frac{2a}{V_c^3} = \frac{RT_c}{(V_c - b)^2}. \quad (117)$$

Determinando a segunda derivada da Equação 116, tem-se

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 2RT_c(V_c - b)^{-3} - 6aV_c^{-4}, \quad (118)$$

dessa forma,

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4}, \quad (119)$$

e no ponto de inflexão

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

portanto,

$$\frac{6a}{V_c^4} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3}. \quad (120)$$

Para encontrar o parâmetro b em função do volume crítico, multiplica-se a Equação 117 por 2 e a Equação 120 por $(V_c - b)$ e subtraindo essas equações resultantes obtém-se:

$$\frac{4a}{V_c^3} - \frac{6a(V_c - b)}{V_c^4} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^2} - \frac{2RT_c}{(V_c - b)^2}, \quad (121)$$

$$b = \frac{V_c}{3} \quad (122)$$

e novamente substituindo a Equação 122 na Equação 117 para encontrar o parâmetro a em função de V_c e da temperatura crítica T_c , obtém-se

$$a = \frac{9V_cRT_c}{8} \quad (123)$$

substituindo-se as Equações 122 e 123 na Equação 113 encontrar-se-á o parâmetro b em função da temperatura crítica e da pressão crítica

$$P_c = \frac{RT_c}{3b - b} - \frac{9V_cRT_c}{8(3b)^2} \quad (124)$$

segue que,

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}. \quad (125)$$

Substituindo-se a Equação 125 na Equação 122 encontrar-se-á

$$V_c = \frac{3RT_c}{8P_c} \quad (126)$$

e, finalmente, para determinar o parâmetro a em função de R , T_c e P_c será substituída a Equação 126 na Equação 123, obtendo-se

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c}. \quad (127)$$

É possível calcular o valor do coeficiente de compressibilidade por VDW no ponto crítico, fazendo-se

$$Z = \frac{P_cV_c}{RT_c} \quad (128)$$

e substituindo-se a Equação 126 na Equação 128 encontra-se

$$Z_c = \frac{3}{8} = 0,375. \quad (129)$$

Contudo, medidas experimentais para o valor do fator de compressibilidade Z para todas as substâncias simples encontram-se valores próximos de 0,29, ou seja, apesar da equação de estado de VDW ser uma aproximação para Z , ainda o coeficiente está acima dos valores reais. Devido a isso, foram desenvolvidas dezenas de EOS que melhor modelassem o comportamento PVT (KORETSKY, 2007).

Uma segunda opção para se obter os parâmetros a , b e o V_c da equação de VDW é

fazer uso da equação cúbica na forma polinomial, visto que no ponto crítico há três raízes para o volume e seja V_c tal raiz, então,

$$(V - V_c)^3 = 0. \quad (130)$$

Desenvolvendo a Equação 130, tem-se

$$V^3 - 3V_cV^2 + 3V_c^2V - V_c^3 = 0 \quad (131)$$

e, comparando os coeficientes da Equação 108 com a Equação 131, obtém-se:

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c}, \quad (132a)$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c}, \quad (132b)$$

e

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \quad (132c)$$

e, resolvendo-se o sistema formado pelas Equações 132a-132c, encontra-se o parâmetro b

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}. \quad (133)$$

Substituindo a Equação 133 na Equação 132a e explicitando V_c , obtém-se

$$V_c = \frac{3RT_c}{8P_c} \quad (134)$$

e, por fim, substituindo a Equação 134 na Equação 132b encontra-se

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c}. \quad (135)$$

3.2 Equação de estado cúbica genérica

As equações de estado cúbicas são amplamente usadas na engenharia para calcular o equilíbrio de fase e as propriedades termodinâmicas de misturas simples. Segundo Staudt et al. (2010), a maioria das *EOS* disponíveis são casos particulares de uma equação cúbica

genérica, que pode ser escrita como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)}, \quad (136)$$

onde ϵ e σ são constantes para todas as substâncias e dependem da equação de estado de referência (ver Tabela 1) e $a(T)$ e b são, respectivamente, os termos atrativos e parâmetros de co-volume específicos para cada substância. Esses parâmetros são geralmente determinados usando correlações generalizadas baseadas em propriedades críticas e fator acêntrico⁷, de acordo com

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r; \omega) R^2 T_c^2}{P_c}, \quad (137)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c}, \quad (138)$$

onde T_c e P_c são a temperatura crítica e a pressão crítica, respectivamente, e ω é o fator acêntrico, T_r temperatura reduzida $\left(T_r = \frac{T}{T_c}\right)$ e os outros símbolos são mostrados na Tabela 1. Nota-se, ainda, que a equação de van der Waals é um caso específico da equação 136, quando $a(T) = a$ é uma constante que depende da substância e $\epsilon = \sigma = 0$.

Tabela 1 - Parâmetros específicos para diferentes *EoS*.

EDE	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	Ψ
VDW(1873)	1	0	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{27}{64}$
RK(1949)	$T_r^{-0.5}$	1	0	0,08664	0,42748
SRK(1972)	$\alpha_{SRK}(T_r; \omega)$	1	0	0,08664	0,42748
PR(1976)	$\alpha_{PR}(T_r; \omega)$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0,07780	0,45724

Fonte: Staudt et al. (2010).

Tem-se que:

$$\alpha_{SRK}(T_r; \omega) = [1 + (0,48 + 1,57\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (139a)$$

e

$$\alpha_{PR}(T_r; \omega) = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2. \quad (139b)$$

Os valores numéricos para os parâmetros da equação de estado podem ser estabelecidos de várias maneiras e, como nenhum modelo matemático é perfeito, diferentes

⁷ Usado para descrever a não-esfericidade das moléculas.

valores são obtidos dependendo dos métodos utilizados para estimar esses parâmetros.

Ashour et al. (2011) relatam que desde 1949, quando Redlich e Kwong (*RK*) formularam sua equação de estado cúbica de dois parâmetros, muitos pesquisadores introduziram várias modificações para melhorar a acurácia das *EOS*. Duas outras equações cúbicas bem conhecidas são as equações de Soave (*SRK*), (1972) e de Peng-Robinson (*PR*), (1976).

Embora muitas formas modificadas das *EOS* sejam relatadas na literatura, pelo menos para sistemas de hidrocarbonetos e suas misturas, apenas as equações *SRK* e *PR* foram amplamente aceitas. Ambas as equações *SRK* e *PR* usam o fator acêntrico de Pitzer como terceiro parâmetro para obter o parâmetro α , sendo este parâmetro calculado por meio das propriedades críticas. Segundo Valderrama (2003), algumas das principais vantagens de se usar *EOS*:

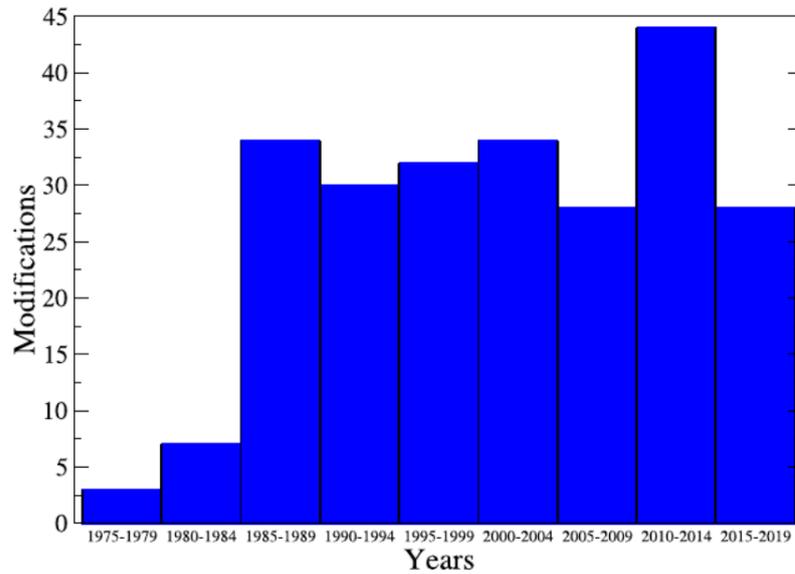
1. elas são modelos simples, capazes de cálculos rápidos;
2. são aplicáveis em uma ampla gama de pressões e temperaturas;
3. são capazes de descrever propriedades de compostos nas fases líquida e de vapor e, portanto, podem ser usadas para prever propriedades de equilíbrio de fase;
4. resultados satisfatórios são obtidos para *ELV* a baixa e alta pressão e
5. a extensão para misturas deve ser relativamente fácil, usando uma regra de mistura apropriada.

3.3 Equação de Peng-Robinson (PR)

Em dois estudos empíricos, Abdollahi-Demneh et al. (2010a), Abdollahi-Demneh et al. (2010b), compararam a capacidade de predição de 23 equações de estado aplicadas em 102 substâncias puras. Concluiu-se que as *EOS* que fornecem os cálculos das propriedades termodinâmicas com maior acurácia, entre todas as estudadas, foram: LKP (LEE; KESLER, 1975; PLOCKER; KNAPP; PRAUSNITZ, 1978), TBS (SALIM; TREBBLE, 1991), TB (TREBBLE; BISHNOI, 1987), MNM (NASRIFAR; MOSHFEGHIAN, 2004), MMM (MOHSEN-NIA; MODARRESS; MANSOORI, 2003), PT (PATEL; TEJA, 1982) e PRGGPR (GASEM et al., 2001a; PENG; ROBINSON, 1976). Entre os melhores modelos citados acima está a equação de estado Peng-Robinson (*PR*).

Desde a sua publicação, a equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) tornou-se um dos mais úteis e bem sucedidos modelos totalmente aplicados para cálculos termodinâmicos e volumétricos em campos industriais e acadêmicos. A Figura 7 mostra a importância dessa equação em nível de publicações (LOPEZ-ECHEVERRY; REIF-ACHERMAN; ARAUJO-LOPEZ, 2017).

Figura 7 - Número de modificações da equação de estado de Peng-Robinson entre 1975 e 2019.



Fonte: Lopez-Echeverry, Reif-Acherman e Araujo-Lopez (2017).

Hoje, existem mais de 220 modificações da equação PR para compostos puros e incontáveis trabalhos relacionados com ajuste de parâmetros e extensão para misturas (LOPEZ-ECHEVERRY; REIF-ACHERMAN; ARAUJO-LOPEZ, 2017). Robinson, Peng e Chung (1985) lembram que essa nova expressão é o resultado de um teste para melhorar a capacidade preditiva da EOS de Redlich e Kwong (1949) modificada em Soave (1972), sendo que o modelo matemático apresenta uma melhoria na acurácia, nas proximidades do ponto crítico. A equação de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) que será usada na pesquisa para substâncias puras, possui a seguinte forma

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (140)$$

sendo

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T_r, \omega), \quad (141a)$$

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c}, \quad (141b)$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c}, \quad (141c)$$

e

$$\alpha(T_r; \omega) = [1 + f(\omega) (1 - T_r^{0,5})]^2, \quad (141d)$$

com,

$$f(\omega) = \begin{cases} 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 & \text{se } \omega \leq 0,491, \\ 0,379642 + 1,48503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3 & \text{se } \omega > 0,491, \end{cases} \quad (142)$$

onde ω (ômega) é o fator acêntrico e foi definido por Pitzer (SCHREIBER; PITZER, 1989) da seguinte forma:

$$\omega = -1 - \log_{10} (P_r^{sat})_{T_r=0,7} \quad (143)$$

sendo a pressão reduzida $P_r = \frac{P^{sat}}{P_c}$, logo o fator acêntrico ω pode ser calculado para qualquer componente dependendo apenas da T_c , P_c e da pressão de vapor P^{sat} aplicada na temperatura reduzida $T_r = 0,7$.

De forma análoga a que foi feita com a equação de VDW , pode-se escrever à Equação 140 em função do fator de compressibilidade Z ,

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0. \quad (144)$$

A equação 144 produz uma ou três raízes, dependendo do número de fases no sistema. Na região de duas fases, a maior raiz é para o fator de compressibilidade do vapor, enquanto a menor raiz positiva corresponde àquela do líquido (PENG; ROBINSON, 1976) e os seus parâmetros A e B para componentes puros são dados por

$$A_i = \frac{a_i P}{R^2 T^2} \quad (145a)$$

e

$$B_i = \frac{b_i P}{RT} \quad (145b)$$

sendo que no ponto crítico $Z_c = 0,307$.

Enquanto que usando a equação de VDW encontra-se $Z_c = 0,375$, com a equação de Peng-Robinson, há uma melhora substancial para Z ($Z_c = 0,307$), pois para substâncias simples, o fator de compressibilidade em cálculos experimentais fica em torno de 0,29.

3.3.1 Equação de Peng-Robinson aplicada a mistura

Muitas aplicações da termodinâmica envolvem não substâncias isoladas (puras), mas misturas. O desafio é rastrear a composição da mistura e encontrar os dados de propriedade para a composição fornecida. Desde que a composição da mistura não mude, pode-se lidar com as misturas da mesma forma como se trata as substâncias simples. Segundo Solórzano-Zavala, Barragán-Aroche e Bazúa (1996) várias regras de mistura já foram propostas como as de: Panagiotopoulos-Reid (PANAGIOTOPOULOS; REID, 1986), Margules type Stryjek-Vera (STRYJEK; VERA, 1986), Van Laar type Stryjek-Vera (STRYJEK; VERA, 1986), Sandoval-Wilczek-Vera-Vera (SANDOVAL; WILCZEK-VERA; VERA, 1989), Mathias-Klotz-Prausnitz (MATHIAS; KLOTZ; PRAUSNITZ, 1991), Huron-Vidal (HURON; VIDAL, 1979), Wong-Sandler (WONG; SANDLER, 1992) e KURIHARA, TOCHIGI e KOJIMA (1987).

A equação de *PR* pode ser aplicada para substâncias puras ou misturas. O primeiro método bem sucedido para generalizar um *EOS* de um componente puro para misturas foi o modelo proposto por *VDW* que ficou conhecido como a regra clássica de misturas (ORBEY; SANDLER, 1998). Este propôs que a mesma equação de estado para fluidos puros pode ser usada de maneira satisfatória para obtenção de misturas. Desse modo, a Equação 140 assume a forma

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m}{V(V + b_m) + b_m(V - b_m)} \quad (146)$$

onde os parâmetros a_m e b_m da mistura são dados por:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - K_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (147a)$$

e

$$b_m = \sum_i^n x_i b_i, \quad (147b)$$

com os somatórios passando por todos os componentes da mistura, sendo a_i e b_i , os parâmetros dos componentes puro i , e x_i , com $i = 1, \dots, N$ as frações molares dos componentes da fase líquida (se houver interesse no cálculo da fase vapor troca-se x_i por y_i) e K_{ij} é um coeficiente de interação binária, determinado por ajuste de dados do *ELV*, característicos da mistura formada pelos componentes i e j que possui as seguintes propriedades:

- i) $K_{ij} = K_{ji}$;
- ii) $K_{ii} = K_{jj} = 0$.

Para Matsoukas (2013), esse parâmetro reflete as interações entre os componentes, e deve ser tratado como um parâmetro ajustável, cujo objetivo é melhorar a acurácia do cálculo e é ajustado a dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor e a Equação 144, aplicada a misturas, assume o formato

$$Z^3 - (1 - B_m)Z^2 + (A_m - 3B_m^2 - 2B_m)Z - (A_mB_m - B_m^2 - B_m^3) = 0 \quad (148)$$

sendo

$$A_m = \frac{a_m P}{(RT)^2} \quad (149a)$$

e

$$B_m = \frac{b_m P}{RT}. \quad (149b)$$

4 FUGACIDADE

O conceito de fugacidade⁸ foi introduzido por G.N. Lewis⁹ em sistemas de um único componente, onde ocorre um processo isotérmico. Lewis considerou a fugacidade como uma pseudo-pressão que, quando substituída pela pressão nas equações simples derivadas de um gás ideal, permite que sejam usadas para gases reais sem erro (KONDEPUDI, 2008).

4.1 Fugacidade através do potencial químico

O potencial químico desempenha um papel importante na descrição de sistemas multicomponentes, entretanto, essa propriedade não é uma quantidade mensurável e não possui uma equivalência física no mundo real. Lewis, então, introduziu uma função auxiliar denominada por ele de fugacidade. Ele partiu da Equação 101 inicialmente aplicada a um gás ideal e depois generalizou para vários componentes, sendo que para uma transformação isotérmica ($dT = 0$), a Equação 101 se reduz a

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = v, \quad (150)$$

no entanto, para um gás ideal molar $v = \frac{RT}{P}$ que, substituindo na Equação 150, conduz a

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \quad (151)$$

onde na forma diferencial obtém-se

$$d\mu = \frac{RT}{P}dP. \quad (152)$$

Integrando a Equação 152 a temperatura constante

$$\int d\mu = \int \frac{RT}{P}dP, \quad (153)$$

⁸ O nome fugacidade vem do Latim *fugere* (“fugir”) e refere-se à tendência do gás de “escapar” para a fase mais estável (MATSOUKAS, 2013).

⁹ Gilbert Newton Lewis (1875-1946) químico e físico norte-americano, nasceu perto de Boston, Massachusetts, e distinguiu-se em três áreas científicas: termodinâmica, ligação química e isótopos (HILDEBRAND, 1947).

logo,

$$\mu = RT \ln(P) + C(T) \quad (154)$$

onde $C(T)$ é uma constante de integração em função de T . Como a pressão pode assumir valores de zero a mais infinito, o potencial químico pode assumir uma faixa inconveniente de valores de menos infinito a mais infinito devido ao fator $\ln(P)$ da Equação 154 e ainda o potencial químico só poderá ser determinado apenas se for conhecido o valor da constante arbitrária $C(T)$ (MORAN et al., 2010).

Por causa das considerações acima, Lewis em 1901 propôs o conceito termodinâmico de fugacidade que é mais vantajoso de se utilizar para muitos tipos de análises termodinâmicas do que o potencial químico, pois é uma função bem comportada e que pode ser avaliada mais convenientemente, sendo dada por

$$\mu = RT \ln(f) + C(T). \quad (155)$$

Comparando-se a Equação 154 com a Equação 155, a fugacidade é vista como desempenhando o mesmo papel da pressão, caso seja aplicada a um gás ideal. Logo, a fugacidade tem as mesmas unidades que a pressão. Substituindo-se a Equação 155 na Equação 150 tem-se

$$\left(\frac{\partial (RT \ln(f) + C(T))}{\partial P} \right)_T = v \quad (156)$$

ou

$$RT \left(\frac{\partial (\ln(f))}{\partial P} \right)_T = v. \quad (157)$$

Pela integração da Equação 157, mantendo-se a temperatura constante, pode-se determinar a fugacidade apenas dentro de um termo constante. No entanto, à medida que a pressão tende a zero, o gás se comporta como um gás ideal e o termo constante pode ser fixado exigindo que a fugacidade de um componente puro seja igual à pressão no limite da pressão tendendo a zero, isto é,

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1, \quad (158)$$

de forma que as Equações 157 e 158 determinam completamente a função de fugacidade.

4.2 Fugacidade através da energia livre de Gibbs

Uma outra forma de abordar o conceito de fugacidade é analisar a energia livre de Gibbs com relação à temperatura e à pressão. Aplicando-se a Equação 49 em uma mudança isotérmica de um gás perfeito, tem-se

$$dG = -SdT + VdP \quad (dT = 0), \quad (159)$$

$$dG = VdP. \quad (160)$$

Substituindo a equação dos gases ideais $PV = RT$ na Equação 160, obtém-se

$$dG = VdP = \frac{RT}{P}dP = RTd(\ln(P)). \quad (161)$$

Para usar a Equação 161 para calcular a mudança isotérmica na energia livre molar de Gibbs de um gás real, Lewis substituiu a pressão do gás pela fugacidade ($P = f$), obtendo

$$VdP = RTd(\ln(f)), \quad (162)$$

considerando que a fugacidade f é inserida como uma quantidade que produz uma relação exata para um gás real na Equação 162 ($T = \text{constante}$) (HOWELL et al., 1990).

A partir dessa relação da definição de fugacidade, várias características são inferidas no comportamento de f . Primeiro, f deve ter unidades de pressão; segundo, a baixa pressão, o valor de f tende ao valor de P , pois a Equação 162 é correta a baixa pressão quando o gás se aproxima do comportamento ideal. Subtraindo-se $RT \frac{dP}{P}$ de ambos os lados da Equação 162, tem-se:

$$VdP - RT \frac{dP}{P} = RTd(\ln f) - RT \frac{dP}{P}, \quad (163a)$$

$$VdP - RT \frac{dP}{P} = RTd(\ln f) - RTd(\ln P), \quad (163b)$$

$$\left(V - \frac{RT}{P} \right) dP = RTd[\ln(f) - \ln(P)], \quad (163c)$$

$$RT d \left[\ln \left(\frac{f}{P} \right) \right] = \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (163d)$$

e, integrando a temperatura constante desde a pressão zero até uma pressão conhecida $P = P'$, à qual a fugacidade é necessária, fornece

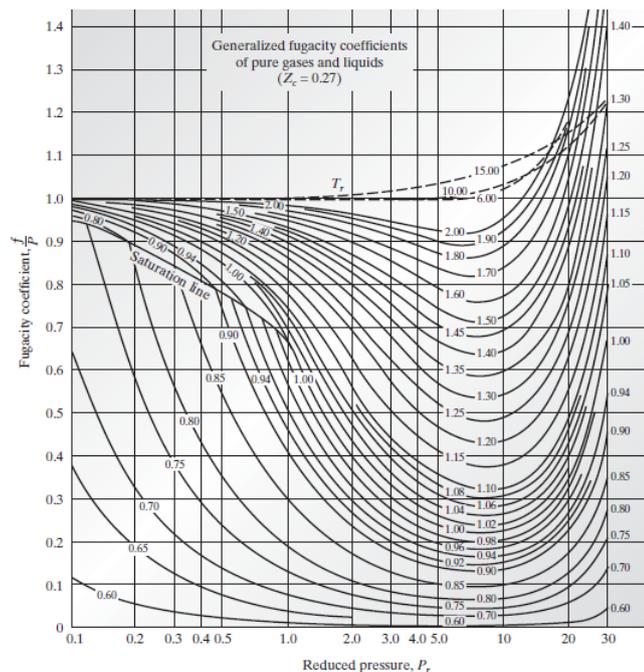
$$RT \int_0^{P'} d \ln \left(\frac{f}{P} \right) = \int_0^{P'} \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP, \quad (164a)$$

$$RT \ln \left(\frac{f}{P} \right)_{P=0}^{P=P'} = \int_0^{P'} \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP, \quad (164b)$$

$$RT \left[\ln \left(\frac{f}{P'} \right) - \ln \left(\frac{f}{P} \right)_{P \rightarrow 0} \right] = RT \int_0^{P'} \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP. \quad (164c)$$

Quando a pressão é baixa o suficiente para que o gás obedeça à lei dos gases ideais, a fugacidade é igual à pressão. Assim, quando P aproxima-se de zero, $\frac{f}{P}$ aproxima-se de 1 como mostra o gráfico da Figura 8 (Coeficiente de Fugacidade X Pressão Reduzida), logo,

Figura 8 - A razão $\frac{f}{p}$ do metano se aproxima de 1 quando a pressão tende a zero



Fonte: Sandler (2017).

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (165a)$$

e

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right)_{P \rightarrow 0} = 0. \quad (165b)$$

Segue-se, então, que a Equação 164c torna-se

$$\ln \left(\frac{f}{P'} \right) = \int_0^{P'} \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP. \quad (166)$$

A Equação 166 serve não apenas para definir fugacidade, mas permite que ela seja calculada a partir dos dados $P - V - T$ por simples integração na pressão (BETT; ROWLINSON; SAVILLE, 1975). Essa equação pode ser expressa de uma forma mais conveniente em termos do fator de compressibilidade. Reorganizando a Equação 166 e usando o fator de compressibilidade, tem-se

$$\ln \left(\frac{f}{P'} \right) = \int_0^{P'} \left(\frac{PV}{PRT} - \frac{1}{P} \right) dP, \quad (167)$$

$$\ln \left(\frac{f}{P'} \right) = \int_0^{P'} \left(\frac{Z - 1}{P} \right) dP. \quad (168)$$

Como o fator de compressibilidade Z , depende da temperatura e da pressão reduzida, segue-se que o lado direito da Equação 168 depende apenas dessas propriedades. Consequentemente, a quantidade $\ln \left(\frac{f}{P'} \right)$ é uma função apenas dessas duas propriedades reduzidas. Usando uma equação de estado generalizada que dá Z em função de T_r e P_r , $\ln \left(\frac{f}{P'} \right)$ pode ser diretamente calculado. A razão $\frac{f}{P'}$ é simbolizada por ϕ , sendo denominada de coeficiente de fugacidade, ou seja,

$$\phi = \frac{f}{P'}. \quad (169)$$

Substituindo-se a Equação 169 na Equação 168, tem-se

$$\ln(\phi) = \int_0^{P'} \left(\frac{Z - 1}{P} \right) dP. \quad (170)$$

O coeficiente de fugacidade pode ser calculado através da equação de VDW usando a

Equação 170. Da regra do produto $d(PV) = PdV + VdP$, logo,

$$dP = \frac{1}{V}d(PV) - \frac{P}{V}dV. \quad (171)$$

Por outro lado, a Equação 105 fornece $PV = ZRT$, então

$$d(PV) = d(ZRT) = RTdZ. \quad (172)$$

Substituindo-se a Equação 172 na Equação 171, obtém-se

$$dP = \frac{RT}{V}dZ - \frac{P}{V}dV. \quad (173)$$

Utilizando em conjunto as Equações 173 e 170, ocorre

$$\ln\phi = \int_0^{p'} \left(\frac{Z-1}{P} \right) \left(\frac{RT}{V}dZ - \frac{P}{V}dV \right) \quad (174)$$

e fazendo as devidas simplificações, tem-se

$$\ln\phi = \int_0^{p'} \left(1 - \frac{1}{Z} \right) dZ + \left(\frac{1}{V} - \frac{P}{RT} \right) dV. \quad (175)$$

Contudo, a medida que a pressão diminui Z tende a 1 e o volume tende a infinito, logo

$$\ln\phi = \int_{z=1}^z \left(1 - \frac{1}{Z} \right) dZ + \int_{v=\infty}^v \left(\frac{1}{V} - \frac{P}{RT} \right) dV. \quad (176)$$

Separando a Equação 176 em duas integrais, obtém-se:

$$\int_{z=1}^z \left(1 - \frac{1}{Z} \right) dZ = Z|_1^z - \ln Z|_1^z = Z - 1 - \ln Z, \quad (177a)$$

$$\int_{v=\infty}^v \left(\frac{1}{V} - \frac{P}{RT} \right) dV = \frac{1}{RT} \int_{v=\infty}^v \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV. \quad (177b)$$

Para realizar a integração da Equação 177b com relação ao volume, utiliza-se a Equação 107 de VDW . Adicionando-se $\frac{RT}{V}$ em ambos os lados dessa equação multiplicada por menos 1, tem-se

$$\frac{RT}{V} - P = \frac{RT}{V} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}. \quad (178)$$

Integrando no volume e dividindo toda a equação por RT , segue que

$$\frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV = \int_{V=\infty}^V \left(\frac{1}{V} \right) dV - \int_{V=\infty}^V \left(\frac{1}{V-b} \right) dV + \int_{V=\infty}^V \left(\frac{a}{RTV^2} \right) dV \quad (179a)$$

$$\frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV = \ln V \Big|_{V=\infty}^V - \ln(V-b) \Big|_{V=\infty}^V - \frac{a}{RTV} \Big|_{V=\infty}^V \quad (179b)$$

$$\frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV = \ln \left(\frac{V}{V-b} \right) \Big|_{V=\infty}^V - \frac{a}{RTV} \Big|_{V=\infty}^V \quad (179c)$$

$$\frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV = \ln \left(\frac{V}{V-b} \right) - \ln \left(\frac{V=\infty}{V=\infty-b} \right) - \frac{a}{RTV} + \frac{a}{RT(V=\infty)} \quad (179d)$$

e como

$$\ln \left(\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{V}{V-b} \right) = \ln \left(\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} \right) = \ln 1 = 0 \quad (180a)$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{a}{RTV} = 0, \quad (180b)$$

então,

$$\frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV = -\ln \left(\frac{V-b}{V} \right) - \frac{a}{RTV} = -\ln \left(1 - \frac{b}{V} \right) - \frac{a}{RTV}. \quad (181)$$

Substituindo-se as Equações 177a e 181 na Equação 176, tem-se

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln Z - \ln \left(1 - \frac{b}{V} \right) - \frac{a}{RTV}. \quad (182)$$

Contudo, para a equação de VDW ,

$$A = \frac{aP}{R^2T^2}, \quad (183a)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (183b)$$

e

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (183c)$$

segue que,

$$\frac{B}{Z} = \frac{b}{V} \quad (184)$$

e

$$-\frac{A}{Z} = -\frac{a}{RTV}. \quad (185)$$

Substituindo-se as Equações 184 e 185 na Equação 182, decorre que

$$\ln\phi = Z - 1 - \ln Z - \ln\left(1 - \frac{B}{Z}\right) - \frac{A}{Z} \quad (186)$$

e usando as propriedades dos logaritmos chega-se ao coeficiente de fugacidade do componente puro para a equação de *VDW*

$$\ln\phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{Z}. \quad (187)$$

Procedendo de forma análoga, o coeficiente de fugacidade para substâncias puras, usando a Equação 140 de *PR* é dado por

$$\ln\phi = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B}\right] \quad (188)$$

onde

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (189a)$$

e

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (189b)$$

e para misturas para fase líquida e vapor, respectivamente, tem-se

$$\ln(\phi_i^L) = \frac{b_i}{b_m} (Z^L - 1) - \ln(Z^L - B_m) - \frac{C'_i}{2\sqrt{2}} \ln\left(\frac{Z^L + (\sqrt{2} + 1) B_m}{Z^L - (\sqrt{2} - 1) B_m}\right) \quad (190a)$$

$$\ln(\phi_i^V) = \frac{b_i}{b_m} (Z^V - 1) - \ln(Z^V - B_m) - \frac{C'_i}{2\sqrt{2}} \ln\left(\frac{Z^V + (\sqrt{2} + 1) B_m}{Z^V - (\sqrt{2} - 1) B_m}\right) \quad (190b)$$

onde

$$B_m = \frac{b_m P}{RT} \quad (191)$$

e o parâmetro C'_i é dado por

$$C'_i = \frac{A_m}{B_m} \left(-\frac{b_i}{b_m} + \frac{2}{a_m} \sum_{j=1}^N x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij}) \right) \quad (192)$$

com

$$A_m = \frac{a_m P}{(RT)^2}. \quad (193)$$

Ao escrever essas equações, segue-se a convenção de que os parâmetros da equação cúbica com um único subscrito (a_i, b_i) referem-se aos componentes puros e A_m e B_m referem-se a mistura. O parâmetro C'_i é introduzido por conveniência e combina os parâmetros do componente puro e da mistura (MATSOUKAS, 2013). No caso de uma mistura binária, esse parâmetro assume a forma:

$$C'_1 = \frac{A_m}{B_m} \left(-\frac{b_1}{b_m} + \frac{2}{a_m} (x_1 a_1 + x_2 \sqrt{a_1 a_2} (1 - K_{12})) \right) \quad (194a)$$

e

$$C'_2 = \frac{A_m}{B_m} \left(-\frac{b_2}{b_m} + \frac{2}{a_m} (x_2 a_1 + x_1 \sqrt{a_1 a_2} (1 - K_{12})) \right). \quad (194b)$$

O coeficiente de fugacidade é adimensional, mede o desvio do comportamento da mistura do gás ideal e é usado no equilíbrio de fases. Então, analisando-se a Equação 169, segundo Koretsky (2012), podem ocorrer as seguintes situações:

- i) $\phi > 1$. A fugacidade (tendência de o gás escapar) do gás é maior do que aquela do gás ideal. As forças repulsivas dominam o comportamento do sistema.
- ii) $\phi = 1$. A fugacidade do gás é igual a do gás ideal. As forças atrativas e repulsivas

são iguais e anulando-se, logo, a fase gasosa tem um comportamento de um gás ideal.

- iii) $\phi < 1$. A fugacidade do gás é menor do que aquela do gás ideal. As forças atrativas dominam o comportamento do sistema.

Na prática, não se avalia diretamente a fugacidade de uma substância. Em vez disso, avalia-se o coeficiente de fugacidade e, em seguida, calcula-se a fugacidade por

$$f = \phi P. \quad (195)$$

4.3 Fugacidade como critério para equilíbrio de fase em mistura

Uma das facilidades de se usar a fugacidade é o fato de usá-la como um critério para equilíbrio de fases, mas, especificamente, o equilíbrio químico. Seja a Equação 152

$$d\mu = \frac{RT}{P}dP = RTd(\ln P) \quad (196)$$

integrando-se de um referencial conhecido até um valor finito em relação ao elemento da espécie i de uma mistura, obtém-se

$$\int_{\mu_i^o}^{\mu_i} d\mu_i = \int_{P^o}^P RTd(\ln P) \quad (197a)$$

$$\mu_i - \mu_i^o = RT [\ln P]_{P^o}^P = RT [\ln P - \ln P^o], \quad (197b)$$

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{P}{P^o}. \quad (197c)$$

E, em função da fugacidade, tem-se

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o}. \quad (198)$$

Embora ambos μ_i^o e f_i^o sejam arbitrários, os dois não podem ser escolhidos independentemente; quando se escolhe um, o outro é fixado.

Para um gás ideal puro, a fugacidade é igual à pressão, e para um componente i , em uma mistura de gases ideais, ela se torna equivalente a sua pressão parcial $y_i P$, uma vez que a pressão muito baixa, todos os sistemas, seja de um único componente ou misturas, aproximam-se do comportamento do gás ideal, a definição de fugacidade é

completada pelo limite

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{y_i P} = 1 \quad (199)$$

onde y_i é a fração molar de i .

Segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1998), Lewis chamou a relação $\frac{f_i}{f_i^o}$ de atividade, denotando-a com o símbolo “ a_i ” sendo que a atividade de um substância fornece uma indicação de quão “ativa” a substância é em relação ao seu estado padrão, porque fornece uma medida da diferença entre o potencial químico da substância no estado de interesse daquele de seu estado padrão.

A Equação 198 foi derivada em condições isotérmicas, a temperatura do estado padrão deve ser igual ao estado de interesse. As composições e pressões dos dois estados não precisam ser idênticos e, de fato, geralmente não são.

A relação entre fugacidade e potencial químico fornece ajuda conceitual para fazer a transição de uma variável termodinâmica abstrata para uma variável física conhecida. Conforme visto na Equação 94, além dos critérios de equilíbrio térmico, mecânico e químico, a fugacidade fornece um novo critério para equilíbrio de fase. Para duas fases α e β , respectivamente, a Equação 198 torna-se:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{o\alpha} = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{o\alpha}} \quad (200a)$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{o\beta} = RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{o\beta}}. \quad (200b)$$

Aplicando-se o critério de equilíbrio de fases em relação ao potencial químico tem-se

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (201)$$

nas Equações 200a e 200b, de forma que

$$\mu_i^{o\alpha} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{o\alpha}} = \mu_i^{o\beta} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{o\beta}}. \quad (202)$$

Consideram-se dois casos: primeiro, o estado de referência das duas fases é o mesmo, ou seja,

$$\mu_i^{o\alpha} = \mu_i^{o\beta} \quad (203a)$$

e

$$f_i^{\alpha} = f_i^{o\beta}, \quad (203b)$$

logo,

$$RT \ln \frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{\alpha}} = RT \ln \frac{f_i^{\beta}}{f_i^{o\beta}} \quad (204)$$

e, usando-se a propriedade da igualdade de logaritmos, obtém-se

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta}, \quad (205)$$

que proporciona a Equação 205 um novo critério de equilíbrio de fases, em função da fugacidade.

Em segundo lugar, supõem-se que os estados padrões das duas fases estejam na mesma temperatura, mas não com a mesma pressão e composição. Nesse caso, a relação exata entre os dois estados padrões é dada por

$$\mu_i^{o\alpha} - \mu_i^{o\beta} = RT \ln \frac{f_i^{o\alpha}}{f_i^{o\beta}} \quad (206)$$

ou

$$\mu_i^{o\beta} - \mu_i^{o\alpha} = RT \ln \frac{f_i^{o\beta}}{f_i^{o\alpha}}. \quad (207)$$

Substituindo-se a Equação 206 na Equação 202

$$RT \ln \frac{f_i^{o\alpha}}{f_i^{o\beta}} = RT \ln \frac{f_i^{\beta}}{f_i^{o\beta}} - RT \ln \frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{o\alpha}} \quad (208a)$$

$$RT \ln \frac{f_i^{o\alpha}}{f_i^{o\beta}} = RT \ln \frac{f_i^{\beta}}{f_i^{o\beta}} \cdot \frac{f_i^{o\alpha}}{f_i^{\alpha}} \quad (208b)$$

$$\frac{f_i^{o\alpha}}{f_i^{o\beta}} = \frac{f_i^{\beta}}{f_i^{o\beta}} \cdot \frac{f_i^{o\alpha}}{f_i^{\alpha}} \quad (208c)$$

obtém-se novamente

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta}. \quad (209)$$

A Equação 209 expressa um resultado muito útil, isso significa que a condição de equilíbrio em função do potencial químico pode ser substituída, sem perda de generalidade, por uma equação que diz que, para qualquer espécie i , as fugacidades devem ser as mesmas em todas as fases, logo pode ser usado como um critério de equilíbrio de fases também chamado de Equilíbrio Líquido Vapor (*ELV*), sendo esse essencial para a análise de destilação e outros processos de separação de líquidos no qual deve-se estimar as composições do vapor e do líquido em equilíbrio. Segundo Ott e Boerio-Goates (2000), deve ocorrer

$$f_i^V = f_i^L. \quad (210)$$

O coeficiente de fugacidade para substâncias puras dado pela Equação 169, para misturas é proporcional às suas respectivas composições molares da fase líquida x_i e vapor y_i sendo dados por:

$$\phi_i^L = \frac{f_i^L}{x_i P^{sat}} \quad (211a)$$

e

$$\phi_i^V = \frac{f_i^V}{y_i P}. \quad (211b)$$

Substituindo as Equações 211a e 211b na Equação 210, tem-se

$$\phi_i^L x_i P^{sat} = \phi_i^V y_i P. \quad (212)$$

Esse enfoque do *ELV* é conhecido como abordagem phi-phi ($\phi - \phi$) aplicado a altas pressões sendo utilizado uma equação de estado para ambas as fases. Nesse trabalho, são usadas as Equações 190a e 190b para o cálculo do coeficiente de fugacidade ϕ_i^L e ϕ_i^V das fases líquida e vapor, respectivamente, sendo que, no caso especial de um componente puro, os coeficientes de fugacidade são iguais $\phi_i^L = \phi_i^V$ e a Equação 212 se reduz a:

$$x_i P^{sat} = y_i P. \quad (\text{Lei de Raoult's}) \quad (213)$$

Uma interpretação molecular simples da lei de Raoult's é que, em uma mistura líquida ideal, a fração de moléculas i na superfície é x_i , então a pressão parcial $P_i = y_i P$ é reduzida de $P_i^{sat}(T)$ (componente puro) para $x_i P_i^{sat}(T)$ (mistura ideal). A pressão de vapor de um componente puro, pode ser calculada a partir da equação de Antoine:

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (214)$$

onde P_i^{sat} é a pressão de saturação em bar do componente i na faixa de 1 a 200 KPa , T é temperatura do sistema e A_i , B_i e C_i são constantes encontradas em Poling et al. (2001) e independentes da temperatura (SKOGESTAD, 2008).

A outra alternativa é usar um modelo aplicado a pressões moderadas (baixa pressão) e que leve em consideração o coeficiente de atividade γ_i , para a fase líquida e uma equação de estado para a fase vapor. Em pressões moderadas aplica-se, inicialmente, o conceito de atividade proposto por Lewis, como sendo a razão entre a fugacidade do componente no estado dado e a fugacidade desse mesmo componente na mesma temperatura em algum estado padrão de referência, ou seja,

$$a_i = \frac{f_i^L}{f_i^o} \quad (215)$$

onde a_i é a atividade f_i^L é fugacidade do elemento i na fase líquida e f_i^o é a fugacidade no estado padrão de referência (HÁLA; PICK; FRIED, 2013). O coeficiente de atividade γ_i é definido então como a razão entre a atividade e a fração molar da fase líquida constituinte, ou seja,

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}. \quad (216)$$

Substituindo-se a Equação 215 na Equação 216, obtém-se

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^o \quad (217)$$

e aplicando-se novamente o critério de equilíbrio de fases da Equação 210 nas Equações 211b e 217 em relação as fugacidades, tem-se

$$\gamma_i x_i f_i = \phi_i^V y_i P. \quad (218)$$

Essa abordagem é conhecida como método gamma-phi ($\gamma - \phi$). Vale ressaltar que a abordagem ($\gamma - \phi$) é usada apenas para baixas pressões em contraste, os modelos de equação de estado método ($\phi - \phi$) que podem ser usados em todas as temperaturas, pressões e densidades, incluindo a região crítica (SANDLER, 2017). Segundo Dahm e Visco (2014) para se aplicar o método ($\gamma - \phi$) estando o líquido a uma pressão superior à pressão de vapor, precisa-se adicionar uma correção de Poynting dado pela exponencial abaixo, obtido da integração da Equação 163d desde uma pressão P_1 até uma pressão P_2 . Fazendo-se as devidas deduções, tem-se

$$\frac{f_2}{f_1} = \exp \left[\frac{V^L (P_2 - P_1)}{RT} \right]. \quad (219)$$

Contudo, na prática, a fugacidade é mais frequentemente conhecida na pressão de

vapor, porque na pressão de vapor para ocorrer o *ELV*, $f^L = f^V$. Consequentemente, a equação de Poynting é muitas vezes escrita como

$$f_i = f_i^{sat} \exp \left[V_i^L \left(\frac{P - P_i^{sat}}{RT} \right) \right] \quad (220)$$

onde f_i é a fugacidade do líquido na temperatura T e pressão P reais de interesse; V_i^L é o volume molar do líquido e é considerado aproximadamente constante; P_i^{sat} é a pressão de vapor do líquido na temperatura T de interesse; f_i^{sat} é a fugacidade do vapor saturado na temperatura T e na pressão de vapor P^{sat} , ou seja,

$$\phi_i^{sat} = \frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}}. \quad (221)$$

Utilizando em conjunto a Equação 221 com a Equação 220, obtém-se

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[V_i^L \left(\frac{P - P_i^{sat}}{RT} \right) \right] \quad (222)$$

e, substituindo a Equação 222 na Equação 218, obtém-se

$$\gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[V_i^L \left(\frac{P - P_i^{sat}}{RT} \right) \right] = \phi_i^V y_i P \quad (223)$$

que, reorganizando, conduz a

$$\gamma_i x_i P_i^{sat} = \frac{\phi_i^V}{\phi_i^{sat}} \exp \left[-V_i^L \left(\frac{P - P_i^{sat}}{RT} \right) \right] y_i P. \quad (224)$$

Denotando-se

$$\Phi_i = \frac{\phi_i^V}{\phi_i^{sat}} \exp \left[-V_i^L \left(\frac{P - P_i^{sat}}{RT} \right) \right] \quad (225)$$

tem-se

$$\gamma_i x_i P_i^{sat} = \Phi_i y_i P. \quad (226)$$

Em pressões relativamente baixas, a exponencial pode ser desprezada e a formulação gamma/phi ($\gamma - \Phi$) do *ELV* reduz-se a lei de Raoult quando $\Phi_i = \gamma_i = 1$ (SMITH et al., 1997).

4.4 Cálculo do ponto de bolha P no ELV (Bol P)

4.4.1 Diagrama de fases P_{xy} e T_{xy} da Acetonitrila e Nitrometano

Para aplicar as teorias abordadas nessa pesquisa é importante compreender a priori os diagramas de fase das substâncias em estudo, far-se-á uma breve explanação sobre os gráficos P_{xy} e T_{xy} analisando o comportamento de dois componentes Acetonitrila (C_2H_3N) (líquido incolor usado na indústria química como solvente) e o Nitrometano (CH_3NO_2) (usado como combustível em aerodelos e em alguns carros de competição). Primeiro, a temperatura constante $75^\circ C$ (gráfico da Figura 9 P_{xy}) e depois a pressão constante de $70kPa$ (Gráfico da Figura 10 T_{xy}), são fornecidos os parâmetros A , B e C de cada componente da equação de Antoine na Tabela 2 encontrados em Smith et al. (1997).

Tabela 2 - Parâmetros da Acetonitrila e Nitrometano a $75^\circ C$

	Acetonitrila	Nitrometano
A	14,2724	14,2043
B	2945,47	2972,69
C	224	209

Fonte: Smith et al. (1997).

Inicialmente, determina-se P_1^{sat} e P_2^{sat} da Acetonitrila e Nitrometano respectivamente, usando a Equação 214 de Antoine a temperatura constante de $75^\circ C$, encontra-se $P_1^{sat} = 83,21 kPa$ e $P_2^{sat} = 41,98 kPa$. Essas pressões de saturação estão destacadas no gráfico P_{xy} e a pressão total para cada composição x_i foi encontrada usando-se a lei de Dalton

$$P_{total} = \sum P_i x_i \quad (\text{Lei de Dalton}) \quad (227)$$

sendo que para uma mistura binária

$$P_{total} = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat}. \quad (228)$$

Substituindo-se $x_2 = 1 - x_1$ encontra-se a pressão total dada por

$$P_{total} = x_1 (P_1^{sat} - P_2^{sat}) + P_2^{sat} \quad (229)$$

sendo a pressão total uma função linear, visto que P_1^{sat} e P_2^{sat} são constantes, variando apenas a composição da fase líquida x_1 . Para o cálculo da composição da fase vapor do componente 1, utiliza-se a lei de Raoult, Equação 213. Os resultados desses cálculos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Composições de C_2H_3N e CH_3NO_2

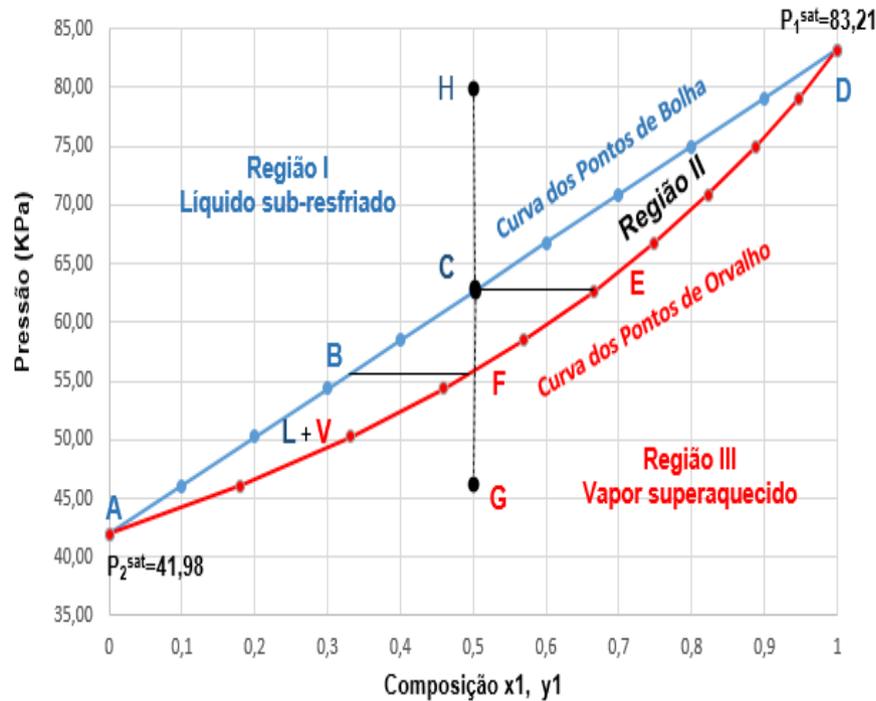
x_1	x_2	y_1	y_2	P_{total}
0	1	0,00	1,00	41,98
0,1	0,9	0,18	0,82	46,10
0,2	0,8	0,33	0,67	50,23
0,3	0,7	0,46	0,54	54,35
0,4	0,6	0,57	0,43	58,47
0,5	0,5	0,66	0,34	62,60
0,6	0,4	0,75	0,25	66,72
0,7	0,3	0,82	0,18	70,84
0,8	0,2	0,89	0,11	74,96
0,9	0,1	0,95	0,05	79,09
1,0	0,0	1,00	0,00	83,21

Fonte: O autor 2022.

No ponto H , do gráfico da Figura 9 (Pressão X Composição Líquido e Vapor), P_{xy} , com a temperatura constante, a mistura de Acetonitrila(1) e Nitrometano(2) encontra-se em uma única fase, região I , líquido sub-resfriado, à medida que a pressão for baixando até o ponto C , começa a formar-se a primeira gota de vapor, o ponto C pertence a curva ACD que é o lugar geométrico dos pontos de bolha e a pressão nesse ponto $P = 62,6kPa$ é chamada de bol P . Nesse momento, a composição da fase líquida do componente (1) (Acetonitrila) é $x_1 = 0,5$ e a sua composição do vapor para essa mesma pressão $P = 62,6kPa$ é $y_1 = 0,66$ ponto E , lembrando que $\sum x_i = \sum y_i = 1$ para essa mistura binária $x_1 + x_2 = 1$ e $y_1 + y_2 = 1$ e, portanto, nesse ponto as composições da fase líquida e vapor do nitrometano são, respectivamente, $x_2 = 0,5$ e $y_2 = 0,34$.

À medida que a pressão continua a ser diminuída, a quantidade de líquido diminui e a de vapor aumenta seguindo as trajetórias CB e EF , respectivamente, até chegar no ponto F , a quantidade de líquido é muito pequena, permanecendo somente pequenas gotas (orvalho), logo o ponto F é um ponto de orvalho, e a curva ADF é a curva dos pontos de orvalho, a pressão no ponto F é a pressão de orvalho ORV $P = 55kPa$, se a pressão for diminuída até a um ponto G , a mistura retorna novamente para uma única fase, nesse caso, de vapor super aquecido. Entre as curvas de ponto de bolha e ponto de orvalho, região II a mistura permanece em duas fases líquido e vapor.

Figura 9 - Gráfico Pressão x Composição (P_{xy}) $75^{\circ}C$.



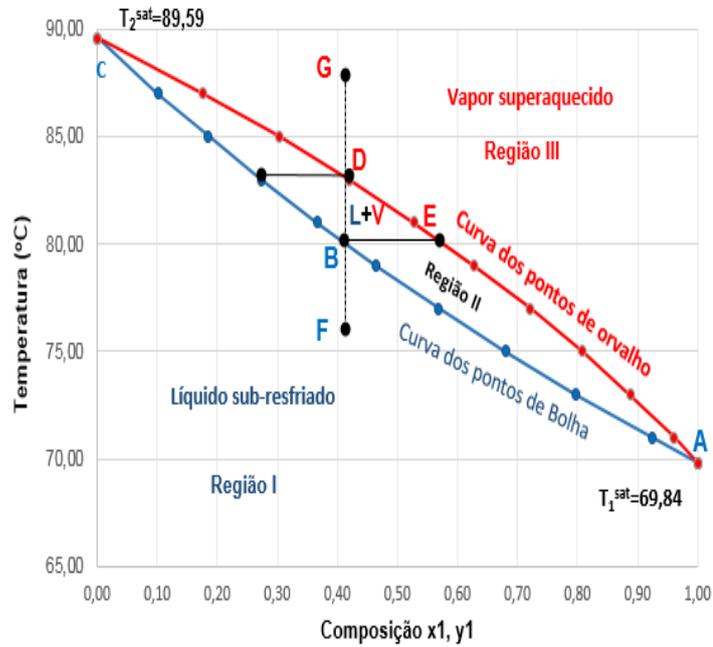
Fonte: O autor, 2022.

Para composição do líquido em $x_1 = 0$, no gráfico da Figura 9, tem-se a pressão de ebulição ou saturação do segundo componente $P_2^{sat} = 41,98 \text{ KPa}$ e na composição máxima do primeiro componente $x_1 = 1$ tem-se a pressão de saturação do primeiro $P_1^{sat} = 83,21 \text{ KPa}$, sendo que essas pressões de saturação foram calculadas usando-se a Equação 214 de Antoine e a composição da fase vapor e a Equação 213 de Raoult.

Por outro lado, no gráfico da Figura 10 (Temperatura X Composição Líquido e Vapor), T_{xy} , com a pressão constante, partindo-se do ponto F até o ponto G , tem-se em F a mistura na forma líquida, à medida que a temperatura vai aumentando até chegar no ponto B aproximadamente a $80^{\circ}C$ (Bol T), onde começam a surgir as primeiras gotas de vapor do componente mais volátil no caso a Acetonitrila, sendo denominado de ponto de bolha e a curva ABC é a curva dos pontos de bolha ou líquido saturado e sua abscissa fornece a composição da fase líquida $x_1 = 0,4$ e a composição na fase vapor no ponto E é $y_1 = 0,58$.

Conforme a temperatura vai aumentando, chega-se ao ponto D a quantidade de líquido é muito pequena $x_1 = 0,25$ e vapor $y_1 = 0,4$, permanecendo somente pequenas gotas (orvalho), logo o ponto D é um ponto de orvalho e a curva ADC denomina-se de curva de vapor saturado ou curva dos pontos de orvalho, aumentando-se um pouco mais a temperatura chega-se ao ponto G , onde a mistura retorna novamente para uma única fase, nesse caso de vapor superaquecido. Entre as curvas de ponto de bolha e ponto de orvalho, a mistura permanece em duas fases líquida e vapor, região II .

Figura 10 - Gráfico Temperatura x Composição (T_{xy}) 70KPa.



Fonte: O autor, 2022.

Para a composição líquida $x_1 = 0$, no gráfico da Figura 10, tem-se a temperatura de ebulição ou saturação do segundo componente $T_2^{sat} = 89,59^\circ C$ e na composição máxima, na fase líquida do primeiro componente $x_1 = 1$, tem-se a temperatura de saturação do primeiro componente $T_1^{sat} = 69,84^\circ C$, sendo que essas temperaturas foram encontradas com a Equação 214 de Antoine.

5 PROBLEMAS DE OTIMIZAÇÃO

A otimização é importante para a modelagem de processos, gestão de projetos, operação e adaptação de processos químicos, petroquímicos, farmacêuticos, energéticos e relacionados. Normalmente, os engenheiros das mais diversificadas áreas precisam otimizar o projeto e as condições operacionais do processo industrial de sistemas para melhorar seu desempenho em termos de custos, lucratividade, segurança e confiabilidade (RANGAIAH; PETRICIOLET, 2013). Em geral, os problemas de otimização classificam-se em dois grupos: otimizações mono-objetivo e multiobjetivo.

5.1 Otimização mono-objetivo

São problemas de otimização que normalmente são apresentados na forma de um único objetivo. Em outras palavras, o processo deve otimizar uma única função objetivo obedecendo a uma série de restrições que são baseadas nas restrições fornecidas pelo mundo real. Um problema de otimização mono-objetivo, segundo Donoso e Fabregat (2016), pode ser definido da seguinte forma:

$$\text{Otimizar (minimizar|maximizar)} Y = f(X) \quad (230)$$

sujeito às restrições

$$\begin{cases} G(X) \leq 0 \\ H(X) = 0. \end{cases} \quad (231)$$

Nesse caso, a função a ser otimizada (minimizar ou maximizar) é $f(X)$, onde o vetor X é o conjunto de variáveis independentes. As funções $G(X)$ e $H(X)$ são as restrições do modelo. Para este problema, pode-se definir três conjuntos de soluções:

- i) O conjunto universo que, neste caso, são todos os valores possíveis de X , que sejam viáveis ou inviáveis.
- ii) O conjunto de soluções viáveis são todos os valores de X que atendem com as restrições $H(X)$ e $G(X)$. No mundo real, essas variáveis seriam todas as soluções possíveis que podem ser obtidas.
- iii) O conjunto de soluções ótimas são os valores de X que, além de factível, atenda ao valor ótimo (mínimo ou máximo) da função $f(X)$, em um determinado intervalo

$[a, b]$ ou em um contexto global $(-\infty, \infty)$. Desse modo, diz-se que o conjunto de soluções ótimas pode ser constituído por um único elemento ou por vários elementos, desde que atendida a seguinte característica: $f(x) = f(x')$, onde $x \neq x'$. Nesse caso, pode-se dizer que existem dois valores ótimos para o problema o vetor $X = \{x, x'\}$.

O conjunto de soluções ótimas são os valores de X que, além de ser viável, cumpri com o valor ideal (mínimo ou máximo) da função $f(X)$ em um intervalo específico $[a, b]$, ou seja, seriam todas as soluções possíveis que podem ser executadas. Entretanto, na vida real é possível que, ao resolver um problema, pode-se precisar otimizar mais de uma função objetivo. Quando isso acontece, fala-se de otimização multiobjetivo.

5.2 Otimização multiobjetivo

Considera-se um analista que deseja otimizar M objetivos de forma que os objetivos sejam conflitantes e o gerenciador não tenha uma preferência clara dos objetivos em relação uns aos outros. Para Konak, Coit e Smith (2006), matematicamente, um problema de otimização multiobjetivo (*MOP*, do inglês *Multiobjective Optimization Problem*) é definido como segue:

Encontrar um vetor de dimensão n designado por $x = \{x_i : \forall i = 1, \dots, n\}$ no espaço de solução X , que minimiza um determinado conjunto com M funções objetivos dada por $F(x) = \{f_i(x) : \forall i = 1, \dots, M\}$. O espaço da solução é restrito por uma série de condições e limites nas variáveis designadas.

De forma resumida, pode-se escrever o *MOP* como:

otimizar (*minimizar|maximizar*) $F = \{f_1(x), f_2(x), \dots, f_M(x)\}$.
sujeito as restrições

$$\begin{cases} G_i(x) \leq 0, & i = 1, 2, \dots, D \\ H_i(x) = 0, & i = 1, 2, \dots, I \\ x_i^{inf} < x_i < x_i^{sup} \end{cases} \quad (232)$$

sendo M o número de funções objetivos a serem otimizadas simultaneamente ($M \geq 2$ multiobjetivo, $M = 1$ mono-objetivo); D número de restrições de desigualdades; I número de restrições de igualdades; x o vetor de n variáveis de decisão (contínuas ou descontínuas); x_i^{inf} limite inferior e x_i^{sup} limite superior.

5.3 Dominância de Pareto

O *MOP* requer um método de otimização robusto. Tradicionalmente, os *MOPs* são tratados como problemas de otimização de objetivo único e resolvidos usando técnicas de otimização matemática de objetivo único. Os métodos matemáticos convencionais disponíveis para resolver *MOP* são demorados e requerem várias etapas de processamento para obter o conjunto de solução ideal de Pareto¹⁰ (NGATCHOU; ZAREI; EL-SHARKAWI, 2005).

Além disso, os objetivos considerados entram em conflito uns com os outros e otimizar o conjunto Ω em relação a uma única função objetivo, frequentemente, resulta em resultados inaceitáveis em relação aos outros objetivos. Uma solução multiobjetivo perfeita que otimiza simultaneamente cada função objetivo é quase impossível (LIS; EIBEN, 1997). Uma solução razoável para um problema multiobjetivo é investigar um conjunto de soluções, cada uma das quais satisfaz os objetivos em um nível aceitável, sem ser dominada por qualquer outra solução (PARETO, 1896).

Com relação a uma solução viável B (do conjunto de Pareto) dominar uma solução viável A em um problema multiobjetivo, isso ocorre se forem satisfeitas as seguintes condições:

- i) B for pelo menos tão boa quanto A em relação a cada objetivo;
- ii) B for melhor que A em relação a pelo menos um objetivo.

Para Bechikh et al. (2015), se todas as M funções objetivos são para minimização, matematicamente, uma solução viável y domina outra solução viável z ($y \preceq z$), se e somente se forem satisfeitas as seguintes condições:

1. $f_i(y) \leq f_i(z)$, para $i = 1, 2, \dots, M$;
2. $f_j(y) < f_j(z)$ para pelo menos uma função objetivo j

Aplicando-se o critério de dominância de Pareto, chega-se a um conjunto solução denominado conjunto ótimo de Pareto, que é definido da seguinte forma:

$$P = \{x \in \Omega, \Omega \subset \mathbb{R}^n \mid \nexists x' \in \Omega, f(x') \preceq f(x)\} \quad (233)$$

sendo que no Conjunto 233 são encontradas todas as soluções ótimas do problema multiobjetivo. Através das soluções, surgem o conjunto imagem das soluções denominado de

¹⁰ Vilfredo Pareto (1848-1923) foi um sociólogo, teórico político e economista italiano. Deve-se a ele duas ideias principais: lei de Pareto e o conceito de ótimo de Pareto (MOZETIC; WEILER, 2007).

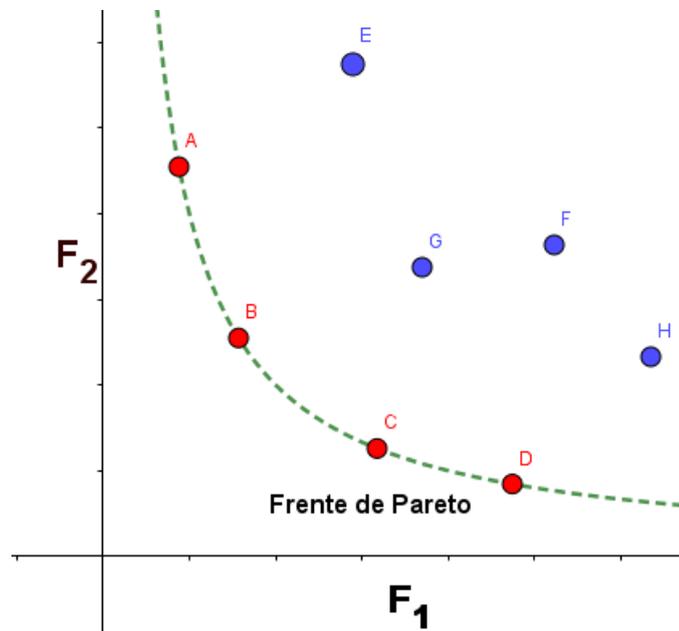
frente de Pareto (FP), definido por:

$$FP = \{[f_1(x), f_2(x), \dots, f_M(x)] \in \mathbb{R}^m | x \in P\} \quad (234)$$

e, nesse sentido, na Figura 11 (Função Objetivo F_1 X Função Objetivo F_2), considerando, um processo de minimização, afirma-se que os pontos F e H são dominados pelo ponto D , pois é possível passar de F e H para D , melhorando (minimizando) ambos objetivos F_1 e F_2 .

Uma solução é considerada ótima de Pareto se não for dominada por nenhuma outra solução no espaço de busca. As soluções não dominadas são representadas na Figura 11 (pontos em vermelho, pois são melhores soluções que os pontos azuis em pelo menos um objetivo ou em ambos). Segundo Konak, Coit e Smith (2006), uma solução ótima de Pareto não pode ser melhorada com respeito a nenhum objetivo sem piorar pelo menos um outro objetivo. O conjunto de todas as soluções não dominadas viáveis no espaço de solução é referido como o conjunto ótimo de Pareto, e para um determinado conjunto deste tipo, os valores da função objetivo correspondentes no espaço objetivo são chamados de frente de Pareto, pontos A, B, C e D.

Figura 11 - Frente de Pareto processo de minimização



Fonte: O autor, 2022.

O objetivo final de um algoritmo de otimização multiobjetivo é identificar soluções no conjunto ótimo de Pareto. No entanto, para Konak, Coit e Smith (2006) identificar todo o conjunto ótimo de Pareto, para muitos problemas multiobjetivos, é praticamente impossível devido à sua escala. Além disso, para muitas aplicações, especialmente para

problemas de otimização combinatória, a prova de otimalidade da solução é computacionalmente inviável (ULUNGU; TEGHEM, 1994). Portanto, uma abordagem prática para otimização multiobjetivo é investigar um conjunto de soluções (conjunto de Pareto) que representam o conjunto ideal de Pareto. Com essas preocupações em mente, para Zitzler, Deb e Thiele (2000) uma abordagem de otimização multiobjetivo deve atingir os três seguintes objetivos conflitantes:

- a frente de Pareto encontrada deve ser tão próxima quanto possível para a verdadeira frente de Pareto;
- o conjunto de Pareto deve ser um subconjunto do conjunto ideal de Pareto;
- soluções no conjunto de Pareto mais conhecidas devem ser uniformemente distribuídas e diversificadas ao longo da frente de Pareto, a fim de fornecer ao analista uma verdadeira imagem de *trade-offs* e
- a frente de Pareto mais conhecida deve capturar o todo espectro da frente de Pareto. Isso requer investigação de soluções nas extremidades do espaço da função objetivo.

5.4 Otimização por enxame de partícula

O método de otimização por Enxame de Partículas (*Particle Swarm Optimization (PSO)*) desenvolvido, originalmente, por Eberhart e Kennedy (1995) é um algoritmo inteligente de enxame, inspirado em bando de pássaros ou cardume de peixes para a solução de problemas de otimização não linear, não convexa ou combinatória que surgem em muitos domínios da ciência e da engenharia (BANSAL, 2019).

O *PSO* faz uso de um vetor de velocidade para atualizar a posição atual de cada partícula no enxame. A posição de cada partícula é atualizada com base no comportamento social de uma população de indivíduos, do enxame. No caso do *PSO*, adapta-se ao seu ambiente voltando a regiões promissoras que foram descobertas anteriormente. O processo é de natureza estocástica e faz uso da memória de cada partícula, bem como do conhecimento adquirido pelo enxame como um todo.

Segundo Bratton e Kennedy (2007), uma partícula individual i de um espaço de busca de dimensão D é composta por três vetores: sua posição $\vec{x}_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iD})$, a melhor posição que tem individualmente encontrado $\vec{p}_i = (p_{i1}, p_{i2}, \dots, p_{iD})$, e sua velocidade $\vec{v}_i = (v_{i1}, v_{i2}, \dots, v_{iD})$ sendo $i = 1, 2, \dots, D$ o índice da partícula e sendo D o tamanho do enxame. As partículas são, originalmente, inicializadas de uma maneira aleatória e uniforme em todo o espaço de busca e a velocidade, também, é inicializada aleatoriamente.

O método para atualizar o vetor velocidade de cada partícula depende da natureza particular do algoritmo *PSO*. Neste trabalho, para atualizar o vetor velocidade e posição utilizam-se as Equações 235 e 236 propostas, originalmente, por Eberhart e Kennedy (1995),

$$V_i(K + 1) = \omega V_i(K) + C_1 \phi_1 (X_i pbest(K) - X_i(K)) + C_2 \phi_2 (X_i gbest(K) - X_i(K)), \quad (235)$$

$$X_i(K + 1) = X_i(K) + V_i(K + 1) \quad (236)$$

sendo:

- $V_i(K + 1) \Rightarrow$ a velocidade da partícula na interação $k + 1$;
- $\omega \Rightarrow$ o parâmetro do peso de inércia, projetado para ajustar a velocidade da partícula anterior as novas velocidades no processo de otimização;
- ϕ_1 e $\phi_2 \Rightarrow$ números aleatórios de uma distribuição uniforme e independentes no intervalo $[0, 1]$;
- $X_i pbest(K) \Rightarrow$ a melhor posição encontrada pela partícula i até interação atual (liderança local);
- $X_i gbest(K) \Rightarrow$ a melhor posição no enxame na interação k (liderança global);
- C_1 e $C_2 \Rightarrow$ parâmetros de confiança reais e positivos, escolhidos de maneira empírica, que indicam quanta confiança a partícula atual tem em si mesma, (C_1) local, e quanta confiança ela tem no enxame, (C_2) global;
- $X_i(K) \Rightarrow$ a posição atual da partícula na interação K ;
- $X_i(K + 1) \Rightarrow$ a posição da partícula na interação $K + 1$;

A arquitetura de um algoritmo *PSO* básico é descrito pelo Algoritmo 1.

Algoritmo 1 - PSO

DOCUMENTAÇÃO

TÍTULO

Algoritmo básico PSO

PROPÓSITO

Encontrar soluções Ótimas

ENTRADAS

NI : Número de Iterações

N : Número da população

D : Dimensão do domínio.

SAÍDAS

\vec{x}_{gbest} : Vetor com o melhor valor de *fitness*.

ALGORITMO PSO

{*Criar e inicializar o enxame com N vetores posição e velocidade, D -dimensional.*}

para t de 1 até NI passo (*Número de Iterações*), **fazer**

| **para i de 1 até N passo** (*Número de Enxame*), **fazer**

| | **para d de 1 até D passo** (*Dimensão*), **fazer**

| | | Calcular a nova Velocidade com a Equação 235.

| | | Calcular a nova Posição com a Equação 236.

| | **fim para**

| | Calcular o valor da função objetivo.

| | Se for necessário, atualizar o valor de \vec{x}_{pbest} e \vec{x}_{gbest} .

| **fim para**

fim para

escrever Retornar \vec{x}_{gbest}

FIM ALGORITMO

FIM DOCUMENTAÇÃO

5.4.1 MOPSO LIGHT

O *MOPSO light*, desenvolvido por Junior et al. (2020), é uma meta heurística populacional, adaptada para problemas multiobjetivos, tendo como base a estrutura do *PSO* de Eberhart e Kennedy (1995). Sendo a armazenagem da liderança global, o conjunto de partículas líder e não dominadas corresponde a uma aproximação numérica da frente de Pareto. Este conjunto é armazenado em um vetor (*VFP*) de tamanho máximo definido, de forma similar ao repositório externo utilizado por Coello e Lechuga (2002).

Para o gerenciamento da armazenagem dos líderes globais, o número de partículas não dominadas encontradas pode ser superior ao número máximo de posições de armazenagem, tornando-se necessário estabelecer um critério de exclusão das partículas exce-

dentes. Os critérios encontrados na literatura têm como objetivo geral manter uma boa distribuição destas partículas, evitando o acúmulo em uma única região da imagem. Em geral, os algoritmos promovem a divisão do espaço da imagem em hipercubos e procuram manter uma densidade homogênea de partículas em cada bloco (COELLO; LECHUGA, 2002); (LAUMANN et al., 2002).

Nesta versão do *MOPSO*, adotou-se o critério único de menor distância euclidiana, feito por meio da implementação de uma matriz D de distâncias para as partículas armazenadas, tal que D_{ij} corresponde à distância euclidiana entre as partículas i e j projetadas na imagem. Assim, quando se atinge o número máximo mais um de partículas armazenadas, a partícula eliminada é aquela que se encontra mais próxima de duas outras partículas, ou seja, aquela que apresenta os dois menores valores na matriz de distâncias.

A escolha do líder global ($Gbest$) de cada partícula, é feita de forma sequencial a partir de um primeiro elemento escolhido de forma aleatória na frente de Pareto atual, que corresponde ao vetor VPF .

Por outro lado, a velocidade de cada partícula é calculada de acordo com a expressão original, Equação 235, adicionada do fator de inércia (ω) sugerido por Chatterjee e Siarry (2006), para aumentar a capacidade de exploração global no início e local nas últimas iterações. Nesse método, utilizou-se o fator de inercia variável sendo dado pela equação

$$\omega = \left[\frac{(K_{max} - K)^q}{(K_{max})^q} \cdot (\omega_{max} - \omega_{min}) + \omega_{min} \right]. \quad (237)$$

Para configuração do método, utilizou-se os seguintes parâmetros encontrados nos trabalhos de Chatterjee e Siarry (2006), Junior et al. (2020) e Harrison, Ombuki-Berman e Engelbrecht (2017):

- o peso de inércia (ω) é dado por: $\omega_{min} = 0,4$ e $\omega_{max} = 0,9$;
- o índice de modulação não linear é $1,2$ (q);
- o enxame é composto por 200 partículas (NE);
- o tamanho máximo do vetor de armazenagem da Frente de Pareto é 100 pontos ($NmaxFP$);
- o método utiliza 200 iterações para efetuar a otimização ($iter_{max}$);
- o espaço de busca do parâmetro K_{ij} compreende um intervalo fechado de $[-2; 2]$;
- os fatores de aprendizagem local e global são, respectivamente, $C_1 = 2,05$ e $C_2 = 2,05$;

- para a inicialização do enxame, a sua posição inicial é dada pela função Sobol¹¹ e a velocidade inicial da partícula pode-se usar zero ou um valor randômico (neste trabalho optou-se por iniciar com um valor randômico).

¹¹ Publicado em 1967, pelo matemático russo de origem judaica Ilya Meyerovich Sobol, são sequências quase aleatórias que são projetadas para gerar amostras de vários parâmetros tão uniformemente quanto possível sobre o espaço de busca (BURHENNE; JACOB; HENZE, 2011).

Algoritmo 2 - MOPSO LIGHT

DOCUMENTAÇÃO

PROPÓSITO

Encontrar soluções Ótimas de Pareto

ALGORITMO MOPSO

{INICIALIZAÇÃO}

Número de dimensões, número de iterações ($Imax$), Número de partículas do enxame (NE), Vetor de armazenagem da frente ($NVmax$), restrições do domínio.

Gera um enxame inicial com NE partículas

Inicializa a velocidade das partículas $V[i] = 0$

Calcula o valor das funções objetivo para cada partícula

Inicializa a armazenagem dos líderes locais $Pbest[i] = POP[i]$, $i = 1, 2, \dots, NE$

Inicializa a armazenagem dos líderes globais (partículas não dominadas): Vetor da Frente de Pareto (partículas não dominadas) $VFP[j = 1, 2, 3, \dots, NVmax]$

Calcula a matriz distância D entre cada uma das partículas do vetor VFP

{ITERAÇÕES}

para k **de** 1 **até** $Imax$ **passo** (*Número de Iterações*), **fazer**

| **se** ($K < Imax/4$), **então** .. *{Atualiza a liderança global a cada 3 iterações}*

| **fim se**

| **se** ($Imax/4 \leq K < Imax/2$), **então** . *{Atualiza a liderança global a cada 5 iterações}*

| **fim se**

| **se** ($K \leq Imax/2$), **então** .. *{Atualiza a liderança global a cada 8 iterações}*

| **fim se**

| Calcular a nova Velocidade com a Equação 235.

| Atualiza a Posição com a Equação 236.

| Verifica-se a partícula permanece dentro do domínio, caso tenha extrapolado o limite reposiciona a partícula e atualiza a velocidade com as expressões:
 $X = Lim - (X - Lim)/10$ e $V = V/10$.

| Calcula os valores das funções objetivo com a nova posição.

| Atualiza o Pbest.

| **se** (NÃO dominada), **então** . *{Testa a Dominância em relação às partículas do vetor VFP}*

| | Elimina do vetor VFP e da matriz D as partículas que forem dominadas pela partícula a ser inserida.

| | Insere a partícula nova na última posição e atualiza a Matriz D.

| | Caso o número de partículas seja maior que $nmax$, elimina-se a partícula com a menor distância euclidiana em relação às outras partículas do vetor VFP.

| **fim se**

fim para

FIM ALGORITMO

FIM DOCUMENTAÇÃO

5.5 Estimação dos parâmetros K_{ij} via otimização multiobjetivo

As regras de mistura são usadas em conjunto com as equações cúbicas de estado para as representações completas de misturas de fluidos. Ao longo do tempo, segundo Valderrama (2003), já foram propostas diferentes regras de mistura. O uso de uma ou outra regra de mistura deve-se levar em consideração os seguintes fatos:

1. ser simples;
2. ter o mínimo de parâmetros;
3. prever o equilíbrio líquido vapor (*ELV*), de forma satisfatória para misturas binárias e multicomponentes;
4. prever *ELV* de forma eficiente para misturas não polares e misturas altamente não ideais;
5. prever, de forma adequada, outras propriedades como entropia, entalpia, etc.

Essas regras de mistura requerem Parâmetros de Interação Binários (*PIBs*), determinados, empiricamente, para descrever o equilíbrio líquido vapor com mais acurácia. Para um determinado sistema binário, diferentes valores de *PIBs* foram determinados experimentalmente e são relatados por vários autores: Kato, Nagahama e Hirata (1981), Coutinho, Kontogeorgis e Stenby (1994), Gao et al. (1992), Jaubert e Privat (2010), Xu et al. (2019), sendo que a ausência desses parâmetros de interação binários muitas vezes resulta em previsões de *ELV* equivocadas.

5.6 Nova metodologia para determinação dos parâmetros K_{ij}

Neste trabalho, o interesse está em determinar o parâmetro K_{ij} que melhor ajuste a equação de Peng-Robinson (Equação 238) com a regra clássica de mistura de van der Waals (Equação 239)

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m}{V(V + b_m) + b_m(V - b_m)} \quad (238)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - K_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (239)$$

aos dados experimentais, pois, para cada mistura trabalhada, um conjunto de parâmetros binário K_{ij} é exigido. Segundo Chapra e Canale (2016), para encontrar os parâmetros

ótimos K_{ij} é necessário minimizar o erro entre os dados experimentais e os calculados, logo precisa-se definir uma função objetivo que calcule o desvio entre o valor estimado e o dado coletado. Dentre as várias funções objetivos encontradas na literatura, pode-se citar:

Paunović, Jovanović e Mihajlov (1981):

$$\sigma_P = 100 \left[\frac{\sum_{m=1}^N [(P_m^{Exp} - P_m^{Calc}) / P_m^{Exp}]^2}{N} \right]^{0,5} \quad (240a)$$

$$\sigma_y = 100 \left[\frac{\sum_{m=1}^N [(y_{1m}^{Exp} - y_{1m}^{Calc})]^2}{N} \right]^{0,5} \quad (240b)$$

Blanc e Setier (1988):

$$f = \sum_i (X^{Cal} - X^{Exp})^2 + (Y^{Cal} - Y^{Exp})^2 \quad (241)$$

Inomata et al. (1989):

$$OF = \frac{1}{N} \sum \left[(x_i^{Exp} - x_i^{Calc})^2 + (y_i^{Exp} - y_i^{Calc})^2 \right] \quad (242)$$

Melhem, Saini e Goodwin (1989):

$$FO_P = \sum_{i=1}^M \left[\frac{P_i^{Exp} - P_i^{Calc}}{P_i^{Exp}} \right]^2 \quad (243a)$$

$$FO_K = \sum_{i=1}^M [Y_{1i}^{Exp} - K_{1i}^{Calc} X_{1i}^{Exp}]^2 + \sum_{i=1}^M [Y_{2i}^{Exp} - K_{2i}^{Calc} X_{2i}^{Exp}]^2 \quad (243b)$$

Lim e Kim (1997):

$$obj = \sum_j \left(\frac{P_{j,exptl} - P_{j,calcd}}{P_{j,exptl}} \right)^2 + \sum_j (y_{j,exptl} - y_{j,calcd})^2 \quad (244)$$

Lee, Lee e Cho (2000):

$$FO = \sum_{i=1}^M |P_i^{Exp} - P_i^{Calc}| \quad (245)$$

Fateen, Khalil e Elnabawy (2013):

$$OF = \sum_{is} \sum_{ip} \left[\left(1 - \frac{P_{PR,ip,is}}{P_{exp,ip,is}} \right)^2 + \left(1 - \frac{y_{PR,ip,is}}{y_{exp,ip,is}} \right)^2 \right] \quad (246)$$

Abedi (2014):

$$FO = \sum_{i=1}^M \left[\frac{|(x_1)_{calc} - (x_1)_{exp}|}{(x_1)_{exp}} + \frac{|(y_1)_{calc} - (y_1)_{exp}|}{(y_1)_{exp}} \right]_i \quad (247)$$

Do ponto de vista matemático, define-se, genericamente, o problema ilustrado pelas equações acima em um problema de otimização mono-objetivo da forma

$$\text{minimizar } F : A \subset \mathcal{R}^n \longrightarrow \mathcal{R} \quad (248)$$

em que o conjunto A é o conjunto de busca dos parâmetros K_{ij} e o valor de F representa a soma dos desvios das propriedades analisadas.

A contribuição inovadora, deste trabalho, está na utilização da otimização multi-objetivo para estimação dos parâmetros binários. Neste caso, transforma-se o problema descrito acima (Equação 248) em um problema de otimização multiobjetivo. Foram utilizadas duas funções objetivos, que estão apresentadas nas Equações 251 e 252 e serão avaliados os resultados obtidos com a minimização de cada uma delas, considerando

$$\text{minimizar } F : A \subset \mathcal{R}^n \longrightarrow \mathcal{R}^m. \quad (249)$$

Em específico, como se analisará duas propriedades termodinâmicas: pressão (f_1) e composição (f_2). Pode-se reescrever a Equação 249 da seguinte forma:

$$\text{Minimizar } F = [f_1, f_2] \quad (250)$$

em que a primeira e a segunda função, para otimização da pressão e composição, respectivamente, podem ser encontradas em Ghoderao, Dalvi e Narayan (2019a) e são dadas por

$$f_1 = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P^{exp} - P^{cal}}{P^{exp}} \right| \quad (251)$$

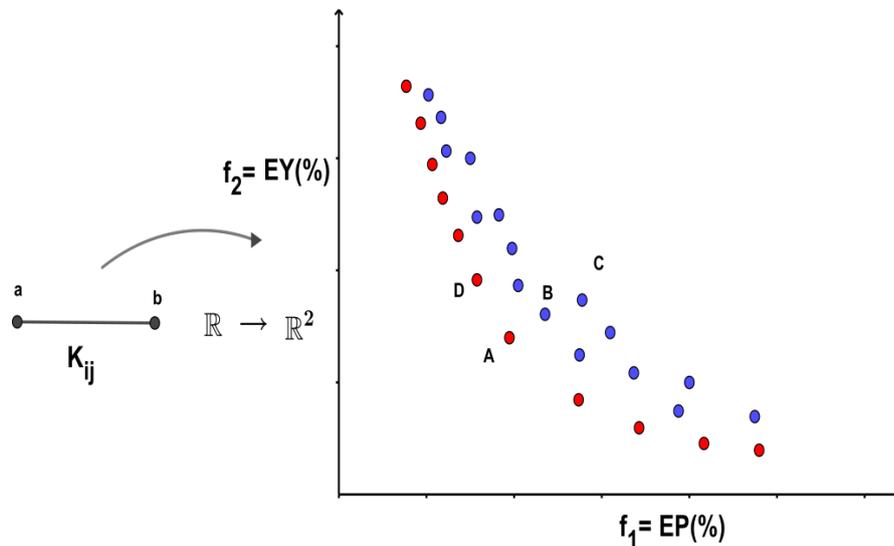
e

$$f_2 = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y^{exp} - Y^{cal}}{Y^{exp}} \right|, \quad (252)$$

sendo P_i^{exp} a pressão experimental; P_i^{calc} pressão calculada; Y_i^{calc} composição calculada; Y_i^{exp} composição experimental e N número de pontos.

Em síntese, as Equações 251 e 252 serão utilizadas de forma a avaliar a influência do parâmetro binário K_{ij} , no cálculo das propriedades termodinâmicas analisadas, onde f_1 e f_2 calculam o erro percentual médio para a pressão e composição da fase vapor e para cada parâmetro K_{ij} estimado variando no intervalo fechado $[a, b]$, produzirá uma solução ($EP(\%); EY(\%)$) dado pelos pontos A, B, C e D. Sendo que as melhores soluções ou as soluções não dominadas formam a frente de Pareto (pontos em vermelho), conforme mostra a Figura 12.

Figura 12 - Relação entre o domínio K_{ij} e as imagens $f_1 = EY(\%)$ e $f_2 = EP(\%)$



Fonte: O autor, 2022.

5.7 Cálculo da pressão de saturação (Bol P) usando-se equações de estado

As variáveis que definem uma linha de ligação são pressão, temperatura e as frações molares nas duas fases líquida e vapor x_i e y_i , respectivamente. Isso perfaz um total de quatro incógnitas (apenas uma fração molar é necessária por fase, pois a outra é calculada a partir da condição de normalização). De acordo com a Equação 102, para uma mistura bicomponente ($C = 2$), 2 fases ($P = 2$ do *ELV*) o número de variáveis necessárias para se ter uma condição de equilíbrio é $F = 2$. Dependendo de quais variáveis são especificadas e quais são desconhecidas, os problemas de *ELV* são classificados de acordo com a Tabela 4.

A pressão do ponto de bolha, Bol P , de um sistema de hidrocarbonetos é definida como a pressão mais alta na qual uma bolha de gás é primeiro liberada do óleo (EL-HOSHOUDY; DESOUKY, 2019). Essa importante propriedade, pode ser medida

Tabela 4 - Classificação dos principais casos de *ELV*

Variáveis Fornecidas	Tipo de cálculo do <i>ELV</i>	Variáveis a Determinar
T e x_i	Bol P	P e y_i
P e x_i	Bol T	T e y_i
T e y_i	Orvalho P	P e x_i
P e y_i	Orvalho T	T e x_i

Fonte: Poling et al. (2001)

empiricamente para um sistema de petróleo bruto, porém na ausência da pressão do ponto de bolha, medida experimentalmente, devido ao alto custo dos equipamentos é necessário que se faça uma estimativa desta propriedade do petróleo bruto ou de outros componentes a partir dos parâmetros de produção medidos de forma empírica e disponíveis na literatura. Dessa forma, propõe-se um procedimento computacional, iterativo para o cálculo do ponto de bolha e orvalho de uma mistura binária usando a equação de estado de *PR*. A sua implementação segue o seguinte algoritmo, baseado em Matsoukas (2013) com modificações:

1. Como procedimento inicial, os dados principais do sistema como T , P , R , e as propriedades específicas de cada componente i , T_{c_i} , P_{c_i} , ω_i (essas propriedades são encontradas em tabelas com dados da termodinâmica ver Poling et al. (2001)) devem ser informadas, juntamente com as frações molares na fase líquida e vapor, x_i e y_i , respectivamente. Para uma estimativa inicial da fase do vapor admite-se que $y_i = x_i$, ou seja, para uma mistura binária $y_1 = x_1$ e $y_2 = x_2$. Nesse momento, deve ser fornecida, também, uma estimativa inicial para a pressão $P = P_0$.
2. Calculam-se os termos a_i e b_i de cada componente, usando-se as Equações: 141a, 141b, 141c, 141d e 142. Esses parâmetros permanecerão constantes durante todo o processo.
3. Calculam-se a_m e b_m da mistura com as Equações 147a e 147b, usando-se a composição da fase líquida x_i . O parâmetro de interação binária K_{ij} , que aparece em a_m , será escolhido de maneira apropriada para se ter uma melhor acurácia no *ELV*.
4. Encontram-se A_m e B_m da mistura que serão utilizados para determinar os coeficientes da equação cúbica de *PR* da mistura em função do fator de compressibilidade Z com as Equações 149a e 149b.
5. Resolve-se a equação cúbica de *PR* em função de Z aplicada a mistura Equação 148, o algoritmo de resolução dessa equação cúbica encontra-se no Apêndice A. É importante destacar que nesta etapa será utilizada apenas a menor raiz da Equação 148, Z^L .

6. Determina-se o coeficiente de fugacidade da fase líquida, ϕ_i^L , e utiliza-se Z^L através da Equação 190a, sendo que este coeficiente permanecerá constante até que seja atualizada a pressão.
7. Calculam-se novos a_m e b_m utilizando-se agora as composições do vapor y_i . Caso esta etapa seja a primeira iteração, o coeficiente de fugacidade do vapor do componente i será igual a do líquido. Não sendo a primeira iteração, deve-se fazer os seguintes procedimentos:
 - i) Calculam-se A_m e B_m , com as composições do vapor da mistura, usando-se as Equações 149a e 149b.
 - ii) Constrói-se uma nova equação cúbica em função de Z usando a Equação 148 e utilizando, nesse caso, apenas a maior raiz Z^V .
 - iii) Calcula-se o coeficiente de fugacidade do vapor ϕ_i^V .
8. Encontra-se o coeficiente de distribuição ou razão de equilíbrio K_i de cada componente i (usado para descrever a proporção da fração molar de um componente em uma fase em relação a outra fase no *ELV*) dado por

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (253)$$

9. Encontram-se as novas frações molares do vapor y_i dado por:

$$y_i = \frac{K_i x_i}{K_1 x_1 + K_2 x_2} \quad (254)$$

com $i = 1, 2$.

10. O objetivo é que o termo $\sum K_i x_i$ seja um valor constante, para isso adota-se o seguinte procedimento:
 - i) Será criado um critério de interrupção da seguinte forma:

$$\epsilon_1 = \left| \left(\sum K_i x_i \right)_{novo} - \left(\sum K_i x_i \right)_{ant} \right| < 10^{-6} \quad (255)$$
 Se o $\epsilon_1 < 10^{-6}$, então o $\sum K_i x_i$ é constante.
 - ii) Se o somatório não for constante, repete-se todo o procedimento desde o passo 7 com as novas frações molares da fase vapor y_i , obtidas no item 9.
 - iii) Se for constante, atualiza-se a pressão com a seguinte equação:

$$P_{novo} = P \sum K_i x_i \quad (256)$$

11. Utiliza-se um procedimento similar à etapa 10.i para confirmar se $\sum K_i x_i = 1$, da seguinte forma:

i) Adota-se o seguinte critério final de interrupção:

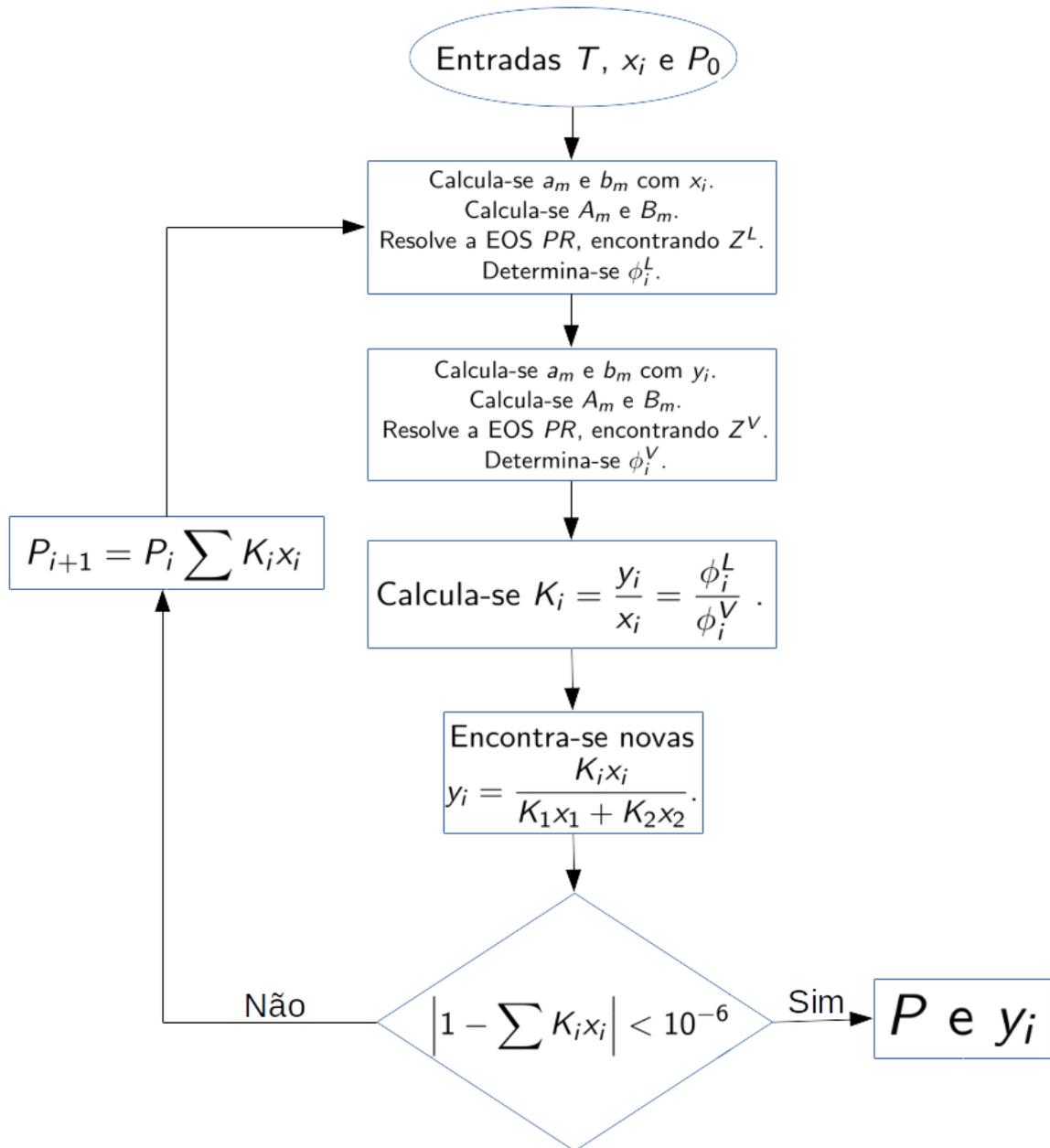
$$\epsilon_2 = \left| 1 - \left(\sum K_i x_i \right)_{novo} \right| < 10^{-6} \quad (257)$$

ii) Se o termo $\epsilon_2 > 10^{-6}$ volta-se ao passo 3, utilizando-se a nova pressão obtida no item 10.

iii) Se o critério do ϵ_2 for satisfeito, o procedimento é finalizado, retornando a pressão de bolha P e a composição molar da fase vapor y_i .

12. Ocorrendo item 11, fim do procedimento. A figura 13 mostra o fluxograma da rotina Bol P.

Figura 13 - Fluxograma Bol P



Fonte: O autor, 2022.

6 RESULTADOS

Devido ao fato de existirem infinitas combinações possíveis na indústria química, quando se trata de misturas e para validação da metodologia de estimação de parâmetros binários K_{ij} , via otimização multiobjetivo (*MOPSO light*), através da equação de Peng-Robinson, com a regra clássica de misturas de van der Waals, foi analisado o equilíbrio líquido vapor (*ELV*) de 22 pares de misturas não polares obtidos do artigo de Ghoderao, Dalvi e Narayan (2019a). Nesse artigo, o autor compara a sua equação 5PGDN (Equação de estado de cinco parâmetros) com as equações de PT (Patel e Teja (1982)), equação 4PGDN1 (Equação de quatro parâmetros de sua própria autoria Ghoderao, Dalvi e Narayan (2019b)) e com a equação de HKM1 (Equação de Hagtalab-Kamatli-Mazloumi-Mahmoodi equação de três parâmetros Hagtalab et al. (2010)) para o cálculo da pressão de saturação e composição da fase vapor.

Dessa forma, utilizando o *MOPSO light* obteve-se frentes de Pareto, encontrando-se conjuntos de K_{ij} que representam o ótimo de Pareto. A partir disso, foram selecionados 5 pontos em cada frente de Pareto das misturas analisadas e foram comparados com os dados apresentados por Ghoderao, Dalvi e Narayan (2019a), sendo os resultados mostrados na Seção 6.4. A escolha apropriada dos parâmetros K_{ij} mostrou excelentes resultados em relação aos trabalhos analisados.

6.1 Escolha dos parâmetros K_{ij}

Segundo Pareto (1896), após encontrada a frente de Pareto, é papel do tomador de decisão escolher a solução que melhor se ajusta ao seu problema e dessa forma decidir em que nível a função objetivo deve ser priorizada. Neste trabalho, adotou-se 5 estratégias para escolha dos parâmetros K_{ij} tendo como referência os pontos da frente de Pareto, da seguinte maneira:

- i) Um ponto que apresenta a menor soma ($F_1 + F_2$) do erro da pressão com a composição das funções objetivos, Equações 251 e 252, denominado de PR-SOMA (\blacktriangle). Sendo esta a metodologia padrão (mono-objetivo), frequentemente, encontrada na literatura, como é possível verificar nos trabalhos de Lim e Kim (1997), Cheng et al. (2000) e Fateen, Khalil e Elnabawy (2013);
- ii) Um ponto que apresenta o menor erro na pressão, otimização apenas da função F_1 (mono-objetivo), Equação 251, chamado de PR- F_1 ($*$), citados nos trabalho de Paunović, Jovanović e Mihajlov (1981), Melhem, Saini e Goodwin (1989) e Gasem et al. (2001b);

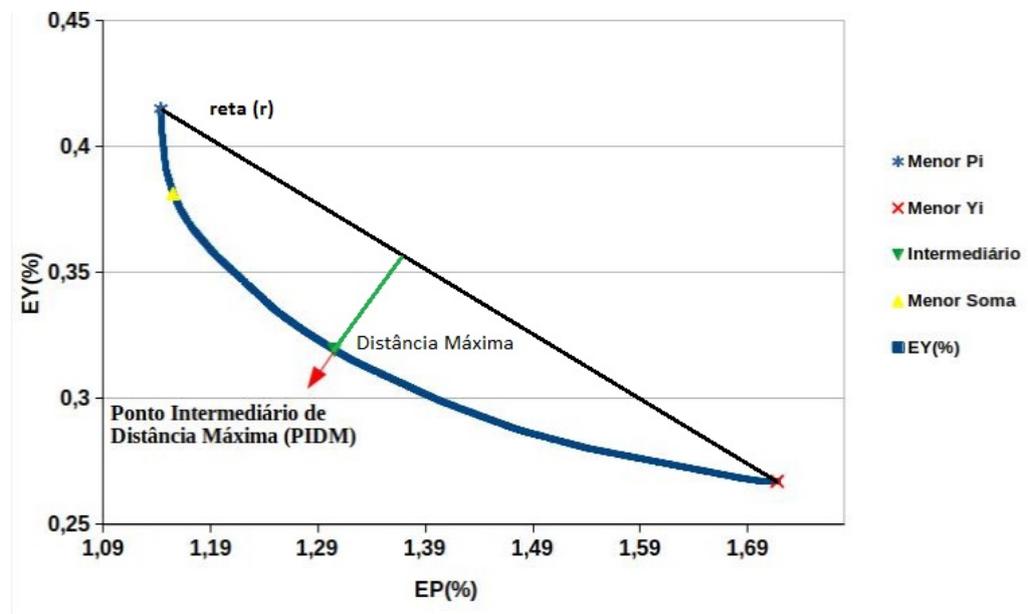
- iii) Um ponto que apresenta o menor erro na composição da fase vapor otimização apenas da função F_2 (mono-objetivo), Equação 252, designado de PR- F_2 (\times), encontrado nos trabalhos de Ashour e Aly (1996), Araújo e Meireles (2000) e Qian, Jaubert e Privat (2013);
- iv) Um ponto intermediário que tivesse a maior distância intitulado PR-PIDM (\blacktriangledown) entre os pontos da frente de Pareto e a reta \mathbf{r} , formada pelos pontos extremos da frente de Pareto $A(EP_0; EY_0)$ e $B(EP_F; EY_F)$, conforme mostra o Gráfico da Figura 14. Essa reta foi obtida usando o conceito de pontos colineares da seguinte forma:

$$r : \begin{vmatrix} EP_i & EY_i & 1 \\ EP_0 & EY_0 & 1 \\ EP_F & EY_F & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (258)$$

desenvolvendo o determinante, obtém-se a seguinte equação

$$r : AEP_i + BEY_i + C = 0 \quad (259)$$

Figura 14 - Ponto Intermediário de Distância Máxima (PIDM)(\blacktriangledown) e a reta \mathbf{r} que liga as extremidades da frente de Pareto.



Fonte: O autor, 2022.

de modo que $A = EY_0 - EY_F$, $B = EP_F - EP_0$ e $C = EP_0EY_F - EP_F EY_0$ onde a distância máxima obtida ponto a ponto é dada pela fórmula da distância de um

ponto a uma reta dada por

$$d_{Máx} = \left\{ \left| \frac{AEP_i + BEY_i + C}{\sqrt{A^2 + B^2}} \right| \right\} \quad (260)$$

sendo A, B e C constantes. As Equações 258, 259 e 260 foram obtidas de Iezzi (2005).

- v) Analisando-se, visualmente, a frente de Pareto, escolheu-se um Ponto de Corte Visual denominado de PCV(♦), que apresentasse o ganho máximo em relação as demais equações: PT, 4PGDN1, HKM1 e 5PGDN.

6.2 Parâmetros K_{ij} estimados via otimização multiobjetivo

O objetivo deste trabalho é a estimação de parâmetros binários K_{ij} , usando a equação de estado de Peng-Robinson com a regra clássica de mistura de van der Waals. Para tal, empregou-se o método de otimização multiobjetivo MOPSO *light* (JUNIOR et al., 2020) com as funções objetivo, Equações 251 e 252, aplicado a 22 misturas. Obteve-se como resultado 22 frentes de Pareto de dimensão 2 e 22 conjuntos ótimos de Pareto de dimensão 1. Todas essas frentes e parâmetros podem ser encontrados no apêndice B. A Tabela 5 apresenta os parâmetros escolhidos utilizando-se os critérios definidos na Seção 6.1, tendo como referência a frente de Pareto.

Tabela 5 - Parâmetros K_{ij} estimados pelas EOS.

Mistura	K_{ij}				
	PR-SOMA	PR- F_1	PR- F_2	PR-PIDM	PR-PCV
01-Metano-Etano	0,00012	0,00143	-0,00582	-0,00243	0,00102
02-Metano-Propano	0,01508	0,01513	0,01469	0,01495	0,01508
03-Metano-Butano	0,01809	0,01809	0,02421	0,02147	0,02001
04-Etano-Propano	0,00129	-0,00414	0,01732	0,00686	-0,00155
05-Etano-Butano	0,00719	0,01019	-0,03762	-0,01021	0,00869
06-Propano-Butano	0,00177	0,00278	-0,00854	-0,00291	-0,00018
07-Octano-Decano	0,00049	-0,00663	0,00366	0,00049	-0,00137
08-Octano-Dodecano	-0,00409	-0,00757	-0,00133	-0,00406	-0,00688
09-Decano-Dodecano	-0,00054	-0,00302	0,00229	-0,00052	-0,00285
10-Propileno-Propano	0,00826	0,00881	0,00527	0,00711	0,00849
11-1Buteno-1Hexeno	0,00539	0,00654	-0,00637	-0,00055	0,00647
12-Metano-DióxidoCarbono	0,10306	0,09651	0,10609	0,10306	0,09817
13-Nonano-Ciclohexano	-0,01788	-0,00714	-0,02725	-0,01671	-0,01017
14-Nonano-Tolueno	-0,00090	0,00684	-0,00323	0,00284	0,00569
15-Nonano-mXileno	0,00225	0,01145	-0,00198	0,00464	0,01135
16-Nonano-pXileno	-0,00579	-0,00945	-0,00457	-0,00579	-0,00943
17-Heptano-oXileno	0,00891	0,00892	0,00886	0,00891	0,00890
18-Heptano-mXileno	0,00399	0,00428	0,00225	0,00317	0,00419
19-Heptano-pXileno	0,00307	0,00313	0,00275	0,00307	0,00309
20-Heptano-Etilbenzeno	-0,00032	-0,00016	-0,00064	-0,00039	-0,00033
21-Nitrogênio-DióxidoCarbono	0,00324	-0,00898	0,01496	0,00324	-0,00603
22-Nitrogênio-Etano	0,08492	0,07365	0,09113	0,08492	0,08323

Fonte: O autor, 2022.

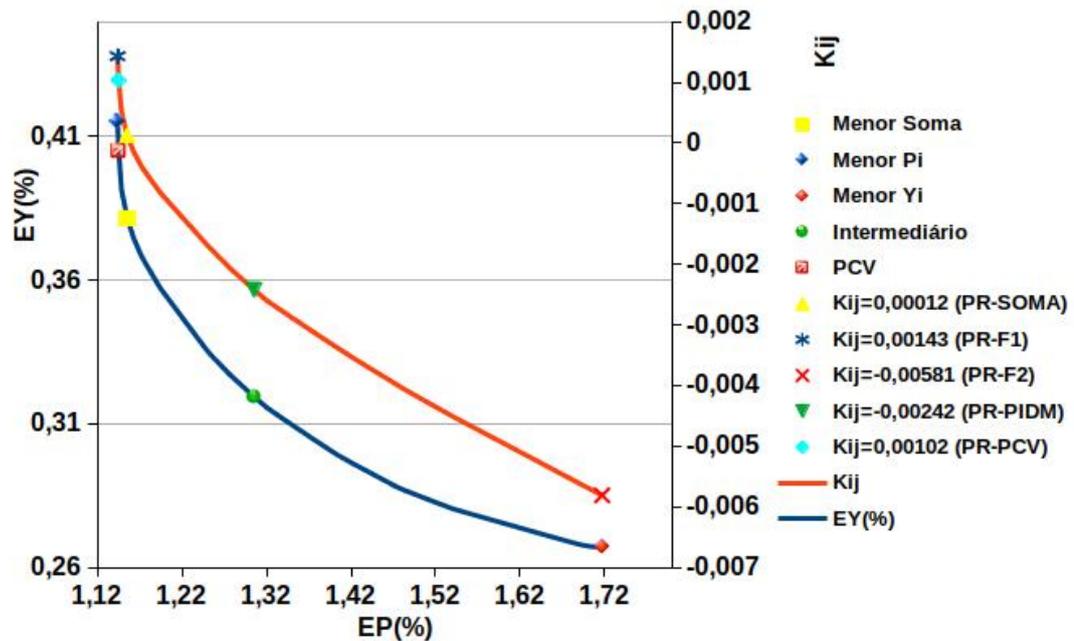
Utilizando-se os parâmetros mostrados na Tabela 5, analisou-se a pressão de saturação e composição da fase vapor em relação as misturas Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6) e Metano (CH_4) - Propano (C_3H_8), as outras misturas são analisadas no Apêndice B.

6.3 Análise de frentes de Pareto

6.3.1 Mistura Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6)

No Gráfico da Figura 15, tem-se a frente de Pareto (azul) e a variação do parâmetro K_{ij} (laranja) correspondentes (Eixo vertical a direita) que formam o conjunto ótimo de Pareto da mistura Metano(CH_4)-Etano(C_2H_6), onde os pontos experimentais são obtidos de Wichterle e Kobayashi (1972), sendo destacado 5 pontos da frente e seus respectivos K_{ij} : menor soma (PR-SOMA), menor pressão (PR- F_1), menor composição (PR- F_2), um ponto intermediário obtido na seção 6.1 item (*iv*) (PR-PIDM) e um ponto de corte visual (PR-PCV).

Figura 15 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de CH_4 - C_2H_6 .



Fonte: O autor, 2022.

Nota-se que o parâmetro binário para essa mistura, eixo vertical a direita (Figura 15), está variando entre $-0,00582$ e $0,00143$ com uma amplitude $\Delta K_{ij} = 7,25 \times 10^{-3}$. Uma importante observação que o gráfico da Figura 15 revela que somente a otimização multiobjetivo, através da frente de Pareto, mostra que o erro na composição (Equação 252) e o erro na pressão (Equação 251) são dependentes da variação do parâmetro K_{ij} , dentro da faixa encontrada, ou seja, para essa mistura, se o valor do parâmetro binário aumentar, o erro na composição aumenta e o erro da pressão diminui.

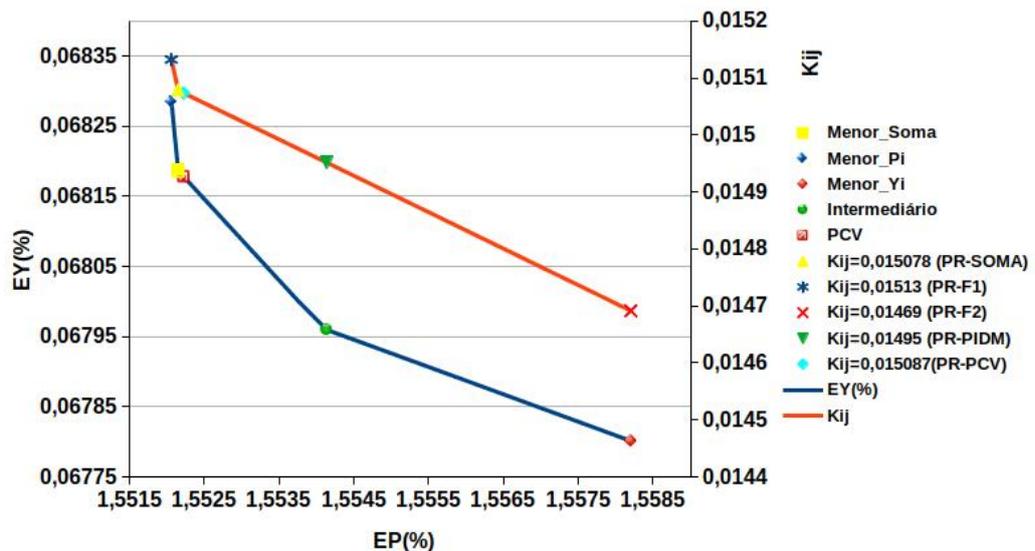
Em relação a essa mistura, o menor erro encontrado para a pressão $EP(\%) = 1,14$ com um $K_{ij} = 0,00143$ (*), entretanto esse parâmetro ocasiona o maior erro de

$EY(\%) = 0,4152$. Por outro lado, o menor erro na composição $EY(\%) = 0,26714$ ocorre para $K_{ij} = -0,00581$ (\times), com $K_{ij} = 0,00012$ (\blacktriangle) que fornece a menor soma dos erros da pressão e composição tem-se $EP(\%) = 1,1553$ e $EY(\%) = 0,3815$ e para $K_{ij} = -0,00242$ (\blacktriangledown) intermediário, encontra-se $EP(\%) = 1,3054$ e $EY(\%) = 0,3193$ e no ponto de corte visual (PCV) tem-se $EP(\%) = 1,14506$ e $EY(\%) = 0,4048$ com $K_{ij} = 0,00102$ (\blacklozenge). Importante destacar que apesar do Gráfico (Figura 15) mostrar uma curva contínua ela é formada por 1499 pontos discretos. Isso mostra, que além da otimização, o método numérico foi capaz de atender ao critério de fornecer o maior número possíveis de soluções (ZITZLER; DEB; THIELE, 2000).

6.3.2 Mistura Metano (CH_4) - Propano (C_3H_8)

Na Figura 16, tem-se novamente a frente de Pareto e os parâmetros K_{ij} correspondentes (Eixo vertical a direita) que formam o conjunto ótimo de Pareto da mistura Metano(CH_4)-Propano(C_3H_8) (WICHTERLE; KOBAYASHI, 1972), sendo destacados 5 pontos da frente e seus respectivos K_{ij} : menor soma (PR-SOMA), menor pressão (PR- F_1), menor composição (PR- F_2), um ponto intermediário obtido na seção 6.1 item (*iv*) (PR-PIDM) e um ponto de corte visual (PR-PCV).

Figura 16 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de CH_4 - C_3H_8 .



Fonte: O autor, 2022.

Nota-se que o parâmetro binário para essa mistura, eixo vertical a direita nessa metodologia, está variando entre 0,01469 e 0,01513 com uma amplitude $\Delta K_{ij} = 4,40 \times 10^{-4}$. Uma importante observação, a partir da Figura 16, que somente a otimização

multiobjetivo, através da frente de Pareto revela que o erro na composição (Equação 252) e o erro da pressão (Equação 251) são dependentes da variação do parâmetro K_{ij} , dentro da faixa encontrada, ou seja, se o parâmetro aumentar, o erro na composição aumenta, e o erro na pressão diminui.

Em relação a essa mistura, o menor erro encontrado para a pressão foi $EP(\%) = 1,55206$ com um $K_{ij} = 0,01513$ (*), entretanto esse parâmetro ocasiona o maior erro de $EY(\%) = 0,06828$. Por outro lado, o menor erro na composição $EY(\%) = 0,0678011$ ocorre para $K_{ij} = 0,01469$ (×), com $K_{ij} = 0,015078$ (▲), que fornece a menor soma dos erros da pressão e composição tem-se $EP(\%) = 1,55215$ e $EY(\%) = 0,06818$ e para $K_{ij} = 0,01495$ (▼) intermediário, encontra-se $EP(\%) = 1,55413$ e $EY(\%) = 0,06795$ e no ponto de corte visual (PCV) tem-se $EP(\%) = 1,55213$ e $EY(\%) = 0,0682$ com $K_{ij} = 0,015087$ (◆). Importante destacar que apesar do gráfico (Figura 16) mostrar uma curva contínua ela é formada por 1469 pontos discretos. Segundo Zitzler, Deb e Thiele (2000), isso mostra que além da otimização o método numérico foi capaz de atender ao critério de fornecer o maior número possíveis de soluções .

6.4 Comparação entre as otimizações mono-objetivo e multiobjetivo

Nas Tabelas 6, 7, 8 e 9 são mostradas 88 comparações (22 misturas e 4 equações) entre a equação de Peng-Robinson e as *EOS*: *PT*, *HKM1*, *4PGDN1* e *5PGDN* para o cálculo da pressão de saturação (ΔP_i) e a composição (ΔY_i) para diferentes parâmetros K_{ij} (obtidos na Seção 6.1). As cores em verde mostram onde os valores calculados para ambas as propriedades apresentam melhor resultado em relação a cada equação analisada e as cores em vermelho onde a equação não foi tão eficiente.

A Tabela 6 apresenta os resultados da equação de estado PR utilizando-se o parâmetro K_{ij} , cuja imagem é o ponto na frente de Pareto denominado de PR-SOMA (Seção 6.1 item (i)). É importante destacar que esta análise leva-se em conta a soma dos dois objetivos ($F_1 + F_2$), utilizando-se os pontos encontrados na frente de Pareto (Figura 15). Dessa forma, em termos matemáticos a estratégia de otimização multiobjetivo foi transformada em monoobjetivo.

Tabela 6 - Comparação entre a PR-SOMA e várias *EOS*.

Mistura	ΔP_i					ΔY_i				
	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN	PR-SOMA	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN	PR-SOMA
01-Metano-Etano	1,48	1,18	1,49	1,47	1,15	0,57	0,61	0,68	0,81	0,38
02-Metano-Propano	1,36	2,04	1,21	4,16	1,55	0,49	0,42	1,50	1,91	0,06
03-Metano-Butano	3,11	3,66	2,94	5,89	3,47	0,13	0,18	0,47	0,63	0,24
04-Etano-Propano	2,04	1,61	1,07	1,18	1,83	2,87	2,71	4,97	5,08	2,57
05-Etano-Butano	2,09	1,98	1,97	2,36	2,26	6,06	6,19	5,78	5,44	6,40
06-Propano-Butano	1,88	2,16	2,02	1,81	1,66	1,69	1,75	1,78	1,71	1,80
07-Octano-Decano	0,82	0,59	0,78	0,66	2,26	2,2	3,26	6,39	2,64	1,61
08-Octano-Dodecano	1,32	0,96	0,94	1,45	1,47	2,25	2,74	4,05	2,75	1,04
09-Decano-Dodecano	0,68	0,43	0,56	0,45	0,84	2,23	2,69	4,44	2,35	1,66
10-Propileno-Propano	0,40	0,19	0,26	0,27	0,26	0,81	0,80	0,83	0,74	0,70
11-1Buteno-1Hexeno	0,74	0,94	1,82	0,57	0,92	2,35	2,30	2,70	1,46	1,99
12-Metano-DióxidoCarbono	0,81	1,73	3,49	2,79	1,90	0,98	1,35	3,87	4,08	1,31
13-Nonano-Ciclohexano	2,14	1,56	0,80	0,49	2,71	5,11	4,43	3,05	2,17	7,08
14-Nonano-Tolueno	1,64	1,37	1,11	1,20	2,68	5,30	4,51	3,42	4,40	1,82
15-Nonano-mXileno	0,81	0,43	0,44	0,33	2,25	5,68	4,62	3,14	3,83	1,63
16-Nonano-pXileno	0,68	0,23	0,33	0,24	0,80	0,71	1,08	1,67	1,56	0,60
17-Heptano-oXileno	0,25	0,12	0,35	0,25	0,16	0,40	0,17	1,36	0,73	0,15
18-Heptano-mXileno	0,39	0,13	0,23	0,12	0,12	0,95	0,58	0,72	0,21	0,34
19-Heptano-pXileno	0,31	0,23	0,33	0,29	0,22	0,88	0,59	0,66	0,33	0,27
20-Heptano-Etilbenzeno	0,38	0,16	0,17	0,13	0,10	0,73	0,41	0,86	0,25	0,33
21-Nitrogênio-DióxidoCarbono	0,58	1,07	1,07	0,72	2,51	2,21	2,51	5,58	5,51	4,43
22-Nitrogênio-Etano	1,02	1,47	1,41	2,23	1,94	2,41	1,86	3,49	3,22	3,41

Fonte: O autor, 2022.

Analisando-se a Tabela 6, percebe-se que a PR-SOMA é melhor em 37 das 88 comparações para o erro da pressão que corresponde a 42% das análises, por outro lado para o erro da composição a equação com este parâmetro foi eficiente em 66 casos, que equivale a 75% do total examinado.

Uma outra análise que se destaca, é a comparação do PR-SOMA com a equação *5PGDN* (Ghoderao, Dalvi e Narayan (2019a)), uma vez que os resultados desse trabalho são os mais recentes encontrados na literatura. A equação nesta comparação específica, foi melhor em 55% para o erro da pressão e em 73% no erro da composição.

A Tabela 7 apresenta os resultados da equação de estado PR utilizando-se o parâmetro K_{ij} , cuja imagem é o ponto na frente de Pareto denominado de PR- F_1 (Seção 6.1 item (ii)). Destaca-se que esta análise leva-se em consideração apenas o objetivo da função F_1 (erro da pressão ΔP_i), escolhido, utilizando-se os pontos encontrados na frente de Pareto (Figura 15).

Tabela 7 - Comparação entre o PR- F_1 e várias EOS .

Mistura	ΔP_i				PR- F_1	ΔY_i				PR- F_1
	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN		PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN	
01-Metano-Etano	1,48	1,18	1,49	1,47	1,14	0,57	0,61	0,68	0,81	0,41
02-Metano-Propano	1,36	2,04	1,21	4,16	1,55	0,49	0,42	1,50	1,91	0,06
03-Metano-Butano	3,11	3,66	2,94	5,89	3,47	0,13	0,18	0,47	0,63	0,24
04-Etano-Propano	2,04	1,61	1,07	1,18	1,52	2,87	2,71	4,97	5,08	3,14
05-Etano-Butano	2,09	1,98	1,97	2,36	2,12	6,06	6,19	5,78	5,44	6,65
06-Propano-Butano	1,88	2,16	2,02	1,81	1,65	1,69	1,75	1,78	1,71	1,84
07-Octano-Decano	0,82	0,59	0,78	0,66	0,86	2,2	3,26	6,39	2,64	3,81
08-Octano-Dodecano	1,32	0,96	0,94	1,45	1,19	2,25	2,74	4,05	2,75	1,67
09-Decano-Dodecano	0,68	0,43	0,56	0,45	0,57	2,23	2,69	4,44	2,35	2,27
10-Propileno-Propano	0,40	0,19	0,26	0,27	0,25	0,81	0,80	0,83	0,74	0,72
11-1Buteno-1Hexeno	0,74	0,94	1,82	0,57	0,90	2,35	2,30	2,70	1,46	2,12
12-Metano-DióxidoCarbono	0,81	1,73	3,49	2,79	1,63	0,98	1,35	3,87	4,08	1,86
13-Nonano-Ciclohexano	2,14	1,56	0,80	0,49	1,90	5,11	4,43	3,05	2,17	10,31
14-Nonano-Tolueno	1,64	1,37	1,11	1,20	1,30	5,30	4,51	3,42	4,40	4,26
15-Nonano-mXileno	0,81	0,43	0,44	0,33	0,35	5,68	4,62	3,14	3,83	4,46
16-Nonano-pXileno	0,68	0,23	0,33	0,24	0,22	0,71	1,08	1,67	1,56	1,40
17-Heptano-oXileno	0,25	0,12	0,35	0,25	0,16	0,40	0,17	1,36	0,73	0,15
18-Heptano-mXileno	0,39	0,13	0,23	0,12	0,10	0,95	0,58	0,72	0,21	0,39
19-Heptano-pXileno	0,31	0,23	0,33	0,29	0,22	0,88	0,59	0,66	0,33	0,28
20-Heptano-Etilbenzeno	0,38	0,16	0,17	0,13	0,10	0,73	0,41	0,86	0,25	0,34
21-Nitrogênio-DióxidoCarbono	0,58	1,07	1,07	0,72	2,21	2,21	2,51	5,58	5,51	5,18
22-Nitrogênio-Etano	1,02	1,47	1,41	2,23	1,81	2,41	1,86	3,49	3,22	3,91

Fonte: O autor, 2022.

Para K_{ij} que fornecem o menor erro na pressão (Tabela 7), PR- F_1 foi melhor em 52 do total de comparações, perfazendo-se 59% de ganho para o erro da pressão e composição. Considerando-se apenas a comparação da PR- F_1 com a 5PGDN, o método foi mais eficiente 64% para o erro da pressão e 60% no erro da composição.

A Tabela 8 apresenta os resultados da equação de estado PR utilizando-se o parâmetro K_{ij} , cuja imagem é o ponto na frente de Pareto denominado de PR- F_2 (Seção 6.1 item (iii)). Nesta análise, leva-se em consideração apenas o objetivo da função F_2 (erro da composição ΔY_i), escolhido, utilizando-se os pontos encontrados na frente de Pareto (Figura 15).

Tabela 8 - Comparação entre o PR- F_2 e várias EOS .

Mistura	ΔP_i				PR- F_2	ΔY_i				PR- F_2
	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN		PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN	
01-Metano-Etano	1,48	1,18	1,49	1,47	1,71	0,57	0,61	0,68	0,81	0,26
02-Metano-Propano	1,36	2,04	1,21	4,16	1,55	0,49	0,42	1,50	1,91	0,06
03-Metano-Butano	3,11	3,66	2,94	5,89	4,24	0,13	0,18	0,47	0,63	0,23
04-Etano-Propano	2,04	1,61	1,07	1,18	5,42	2,87	2,71	4,97	5,08	1,65
05-Etano-Butano	2,09	1,98	1,97	2,36	9,36	6,06	6,19	5,78	5,44	5,03
06-Propano-Butano	1,88	2,16	2,02	1,81	2,47	1,69	1,75	1,78	1,71	1,56
07-Octano-Decano	0,82	0,59	0,78	0,66	3,08	2,2	3,26	6,39	2,64	1,12
08-Octano-Dodecano	1,32	0,96	0,94	1,45	2,09	2,25	2,74	4,05	2,75	0,91
09-Decano-Dodecano	0,68	0,43	0,56	0,45	1,50	2,23	2,69	4,44	2,35	1,50
10-Propileno-Propano	0,40	0,19	0,26	0,27	0,54	0,81	0,80	0,83	0,74	0,66
11-1Buteno-1Hexeno	0,74	0,94	1,82	0,57	2,93	2,35	2,30	2,70	1,46	0,68
12-Metano-DióxidoCarbono	0,81	1,73	3,49	2,79	2,22	0,98	1,35	3,87	4,08	1,20
13-Nonano-Ciclohexano	2,14	1,56	0,80	0,49	4,93	5,11	4,43	3,05	2,17	6,48
14-Nonano-Tolueno	1,64	1,37	1,11	1,20	3,24	5,30	4,51	3,42	4,40	1,68
15-Nonano-mXileno	0,81	0,43	0,44	0,33	3,16	5,68	4,62	3,14	3,83	0,92
16-Nonano-pXileno	0,68	0,23	0,33	0,24	1,06	0,71	1,08	1,67	1,56	0,54
17-Heptano-oXileno	0,25	0,12	0,35	0,25	0,17	0,40	0,17	1,36	0,73	0,15
18-Heptano-mXileno	0,39	0,13	0,23	0,12	0,49	0,95	0,58	0,72	0,21	0,12
19-Heptano-pXileno	0,31	0,23	0,33	0,29	0,23	0,88	0,59	0,66	0,33	0,27
20-Heptano-Etilbenzeno	0,38	0,16	0,17	0,13	0,14	0,73	0,41	0,86	0,25	0,32
21-Nitrogênio-DióxidoCarbono	0,58	1,07	1,07	0,72	3,40	2,21	2,51	5,58	5,51	3,99
22-Nitrogênio-Etano	1,02	1,47	1,41	2,23	2,19	2,41	1,86	3,49	3,22	3,31

Fonte: O autor, 2022.

Para K_{ij} que produzem o menor erro na composição (Tabela 8), a equação PR- F_2 foi melhor em 18% na pressão e em 85% na composição. Destaca-se que esse resultado desfavorável para o cálculo da pressão já era esperado, uma vez que o parâmetro em questão analisado favorece totalmente o erro da composição, como mostra o Gráfico da frente de Pareto (Figura 15). Novamente comparando-se a PR- F_2 somente com a 5PGDN, a equação foi mais eficiente 27% para o erro da pressão e 86% no erro da composição.

A Tabela 9 apresenta os resultados da equação de estado PR utilizando-se o parâmetro K_{ij} , cuja imagem é o ponto na frente de Pareto denominado de PR-PIDM (Seção 6.1 item (iv)). Neste ponto, leva-se em conta um critério geométrico para escolha desse parâmetro, utilizando-se os pontos encontrados na frente de Pareto (Figura 15).

Tabela 9 - Comparação entre o PR-PIDM e várias *EOS*.

Mistura	ΔP_i					ΔY_i				
	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN	PR-PIDM	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN	PR-PIDM
01-Metano-Etano	1,48	1,18	1,49	1,47	1,30	0,57	0,61	0,68	0,81	0,31
02-Metano-Propano	1,36	2,04	1,21	4,16	1,55	0,49	0,42	1,50	1,91	0,06
03-Metano-Butano	3,11	3,66	2,94	5,89	3,67	0,13	0,18	0,47	0,63	0,24
04-Etano-Propano	2,04	1,61	1,07	1,18	2,88	2,87	2,71	4,97	5,08	2,03
05-Etano-Butano	2,09	1,98	1,97	2,36	4,75	6,06	6,19	5,78	5,44	5,43
06-Propano-Butano	1,88	2,16	2,02	1,81	2,02	1,69	1,75	1,78	1,71	1,65
07-Octano-Decano	0,82	0,59	0,78	0,66	2,26	2,2	3,26	6,39	2,64	1,61
08-Octano-Dodecano	1,32	0,96	0,94	1,45	1,48	2,25	2,74	4,05	2,75	1,04
09-Decano-Dodecano	0,68	0,43	0,56	0,45	0,85	2,23	2,69	4,44	2,35	1,66
10-Propileno-Propano	0,40	0,19	0,26	0,27	0,34	0,81	0,80	0,83	0,74	0,67
11-1Buteno-1Hexeno	0,74	0,94	1,82	0,57	1,70	2,35	2,30	2,70	1,46	1,33
12-Metano-DióxidoCarbono	0,81	1,73	3,49	2,79	1,90	0,98	1,35	3,87	4,08	1,31
13-Nonano-Ciclohexano	2,14	1,56	0,80	0,49	2,54	5,11	4,43	3,05	2,17	7,27
14-Nonano-Tolueno	1,64	1,37	1,11	1,20	1,75	5,30	4,51	3,42	4,40	2,95
15-Nonano-mXileno	0,81	0,43	0,44	0,33	1,74	5,68	4,62	3,14	3,83	2,20
16-Nonano-pXileno	0,68	0,23	0,33	0,24	0,80	0,71	1,08	1,67	1,56	0,60
17-Heptano-oXileno	0,25	0,12	0,35	0,25	0,16	0,40	0,17	1,36	0,73	0,15
18-Heptano-mXileno	0,39	0,13	0,23	0,12	0,29	0,95	0,58	0,72	0,21	0,22
19-Heptano-pXileno	0,31	0,23	0,33	0,29	0,22	0,88	0,59	0,66	0,33	0,27
20-Heptano-Etilbenzeno	0,38	0,16	0,17	0,13	0,11	0,73	0,41	0,86	0,25	0,33
21-Nitrogênio-DióxidoCarbono	0,58	1,07	1,07	0,72	2,51	2,21	2,51	5,58	5,51	4,43
22-Nitrogênio-Etano	1,02	1,47	1,41	2,23	1,94	2,41	1,86	3,49	3,22	3,41

Fonte: O autor, 2022.

Para K_{ij} intermediários (Tabela 9), obtidos na seção 6.1, item (iv), para a pressão, a equação PR-PIDM foi melhor em apenas 28,4%, porém para a composição em 84% das análises. Comparando-se apenas com a equação 5PGDN, a PR-PIDM obteve 36% de eficiência na pressão, porém para a composição o método obteve sucesso em 82% dos casos.

A Tabela 10 apresenta os resultados da equação de estado PR-PCV utilizando-se o parâmetro K_{ij} , cuja imagem é o ponto na frente de Pareto denominado de PR-PCV (Seção 6.1 item (v)). Aqui leva-se em conta um critério visual de corte da frente de Pareto (Figura 15). O objetivo foi encontrar parâmetros K_{ij} que estabelecessem uma melhor relação entre os dois objetivos analisados ΔPi e ΔYi . Neste caso, buscou-se parâmetros que possibilitassem uma maximização dos ganhos em relação ao número máximo de equações.

Tabela 10 - Comparação entre o PR-PCV e várias *EOS*.

Mistura	ΔPi					ΔYi				
	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN	PR-PCV	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN	PR-PCV
01-Metano-Etano	1,48	1,18	1,49	1,47	1,14	0,57	0,61	0,68	0,81	0,40
02-Metano-Propano	1,36	2,04	1,21	4,16	1,55	0,49	0,42	1,50	1,91	0,06
03-Metano-Butano	3,11	3,66	2,94	5,89	3,53	0,13	0,18	0,47	0,63	0,24
04-Etano-Propano	2,04	1,61	1,07	1,18	1,60	2,87	2,71	4,97	5,08	2,86
05-Etano-Butano	2,09	1,98	1,97	2,36	2,15	6,06	6,19	5,78	5,44	6,53
06-Propano-Butano	1,88	2,16	2,02	1,81	1,79	1,69	1,75	1,78	1,71	1,73
07-Octano-Decano	0,82	0,59	0,78	0,66	1,78	2,2	3,26	6,39	2,64	2,19
08-Octano-Dodecano	1,32	0,96	0,94	1,45	1,21	2,25	2,74	4,05	2,75	1,53
09-Decano-Dodecano	0,68	0,43	0,56	0,45	0,57	2,23	2,69	4,44	2,35	2,22
10-Propileno-Propano	0,40	0,19	0,26	0,27	0,25	0,81	0,80	0,83	0,74	0,71
11-1Buteno-1Hexeno	0,74	0,94	1,82	0,57	0,90	2,35	2,30	2,70	1,46	2,11
12-Metano-DióxidoCarbono	0,81	1,73	3,49	2,79	1,68	0,98	1,35	3,87	4,08	1,80
13-Nonano-Ciclohexano	2,14	1,56	0,80	0,49	1,97	5,11	4,43	3,05	2,17	9,28
14-Nonano-Tolueno	1,64	1,37	1,11	1,20	1,32	5,30	4,51	3,42	4,40	3,87
15-Nonano-mXileno	0,81	0,43	0,44	0,33	0,36	5,68	4,62	3,14	3,83	4,43
16-Nonano-pXileno	0,68	0,23	0,33	0,24	0,22	0,71	1,08	1,67	1,56	1,40
17-Heptano-oXileno	0,25	0,12	0,35	0,25	0,16	0,40	0,17	1,36	0,73	0,15
18-Heptano-mXileno	0,39	0,13	0,23	0,12	0,10	0,95	0,58	0,72	0,21	0,37
19-Heptano-pXileno	0,31	0,23	0,33	0,29	0,22	0,88	0,59	0,66	0,33	0,27
20-Heptano-Etilbenzeno	0,38	0,16	0,17	0,13	0,11	0,73	0,41	0,86	0,25	0,33
21-Nitrogênio-DióxidoCarbono	0,58	1,07	1,07	0,72	2,23	2,21	2,51	5,58	5,51	5,00
22-Nitrogênio-Etano	1,02	1,47	1,41	2,23	1,91	2,41	1,86	3,49	3,22	3,48

Fonte: O autor, 2022.

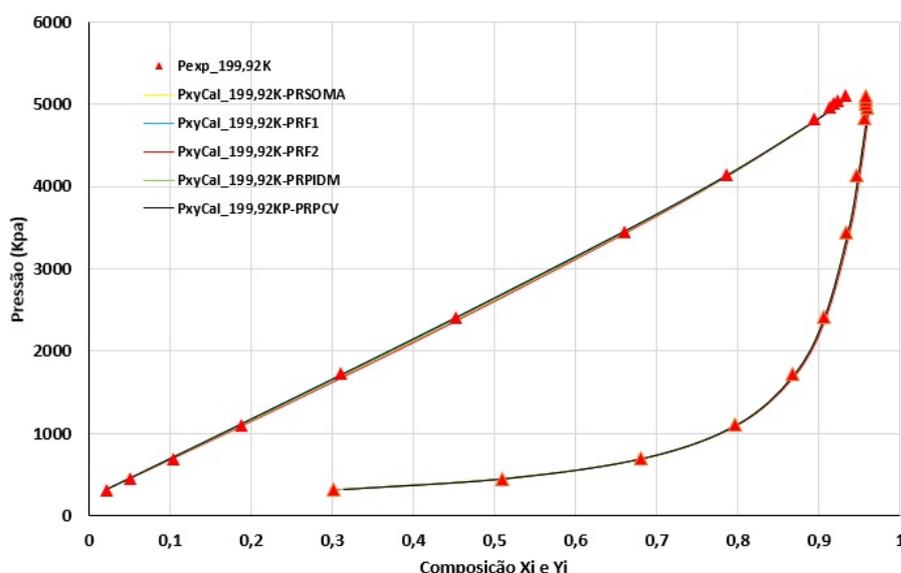
Observando-se a Tabela 10, tem-se que a equação PR-PCV foi mais eficiente em 59% para o erro da pressão e em 68% na composição das misturas examinadas. Esse é um importante resultado, pois apresenta um maior equilíbrio entre os erros, de maneira que esses parâmetros atendem de forma eficiente o cálculo das propriedades estimadas. Comparando-se a equação PR-PCV com a equação 5PGDN, obteve-se sucesso de 64% para erro da pressão e composição, simultaneamente.

6.5 Análise gráfica das misturas Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6) e Metano (CH_4) - Propano (C_3H_8)

6.5.1 Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6)

Para uma análise mais acurada, os gráficos da mistura Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6) são analisados, graficamente, em 114 pontos experimentais, usando-se as equações da PR-SOMA, PR- F_1 , PR- F_2 , PR-PIDM e PR-PCV em 8 faixas de temperaturas: 199,92K, 195,44K, 193,92K, 192,39K, 190,94K, 189,65K, 188,04K e 158,15K na pressão e composição. Uma importante análise presente na pesquisa sobre a estimação do parâmetro K_{ij} é em relação ao gráfico P_{xy} , que relaciona a composição da fase líquida e vapor com a pressão.

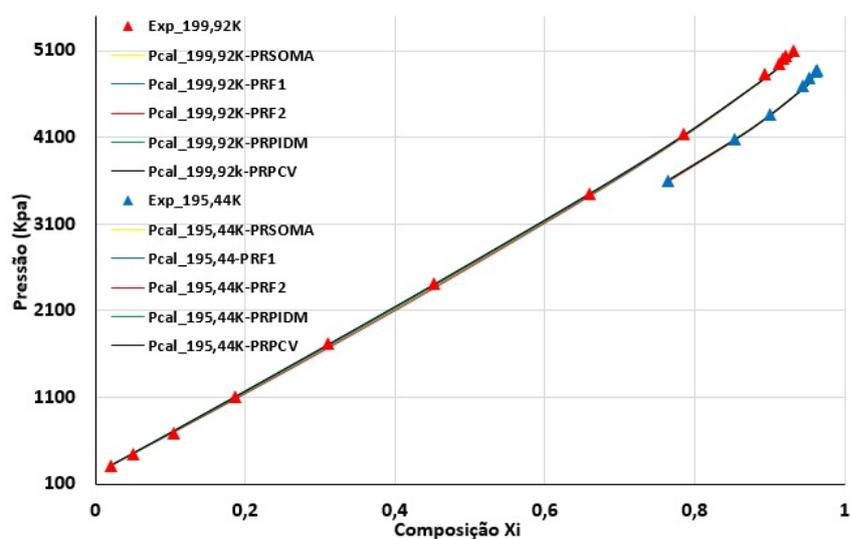
Figura 17 - Gráfico P_{xy} da mistura CH_4 e C_2H_6 a 199,92K com diferentes parâmetros.



Fonte: O autor, 2022.

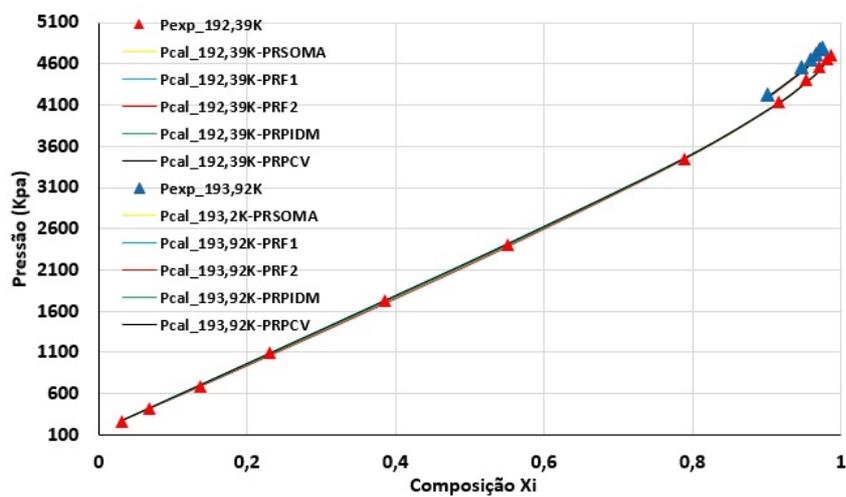
A Figura 17 mostra a relação entre os dados experimentais e calculados para 5 valores de K_{ij} (PR-SOMA $K_{ij} = 0,00012$, PR-F1 $K_{ij} = 0,00143$, PR-F2 $K_{ij} = -0,00582$, PR-PIDM $K_{ij} = -0,00243$ e PR-PCV $K_{ij} = 0,00102$) obtidos da Tabela 5 para ajuste da pressão em relação a fase líquida e vapor. Percebe-se um excelente ajuste no ELV tanto na curva dos pontos de bolha, como na curva dos pontos de orvalho em todos os parâmetros analisados.

Figura 18 - Isotermas de CH_4 e C_2H_6 em 195,44K e 199,92K com diferentes parâmetros.



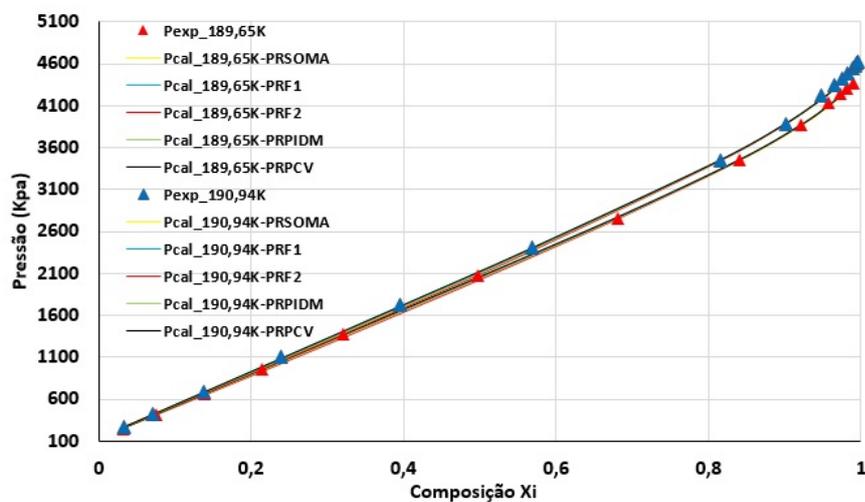
Fonte: O autor, 2022.

Figura 19 - Isotermas de CH_4 e C_2H_6 em 192,39K e 193,92K com diferentes parâmetros.



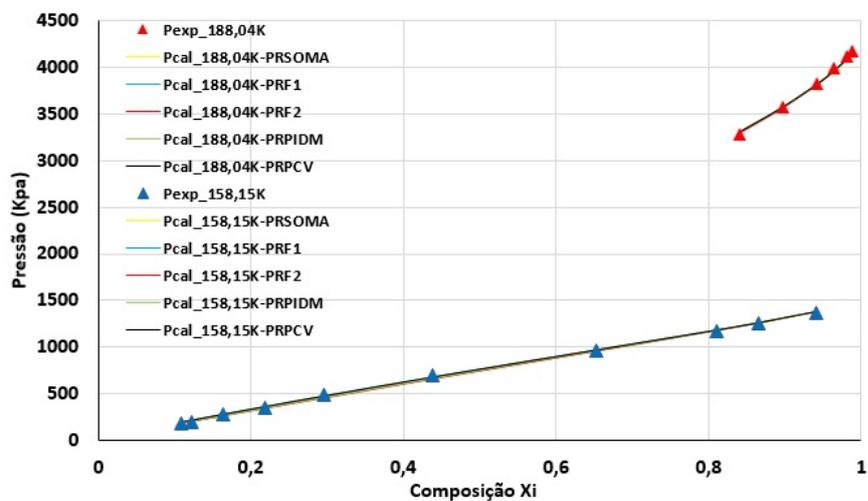
Fonte: O autor, 2022.

Figura 20 - Isotermas de CH_4 e C_2H_6 em 189,65K e 190,94K com diferentes parâmetros.



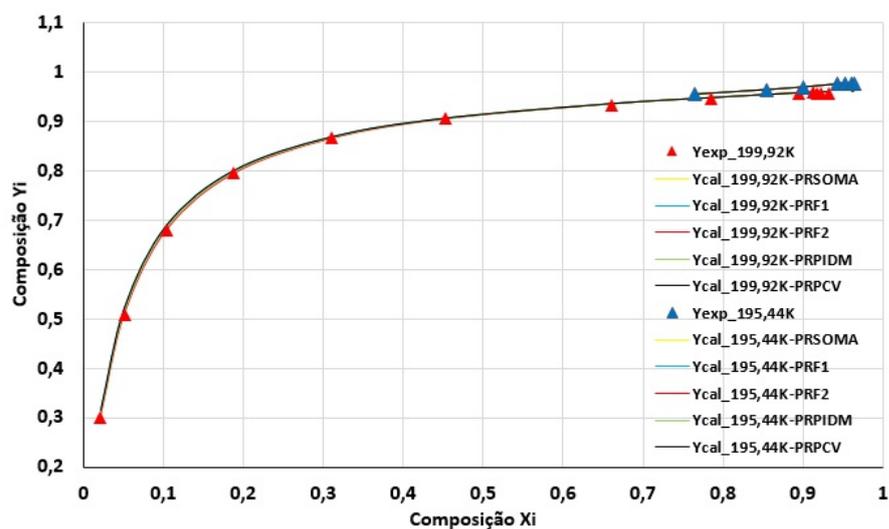
Fonte: O autor, 2022.

Figura 21 - Isotermas de CH_4 e C_2H_6 em 158,15K e 188,04K com diferentes parâmetros.



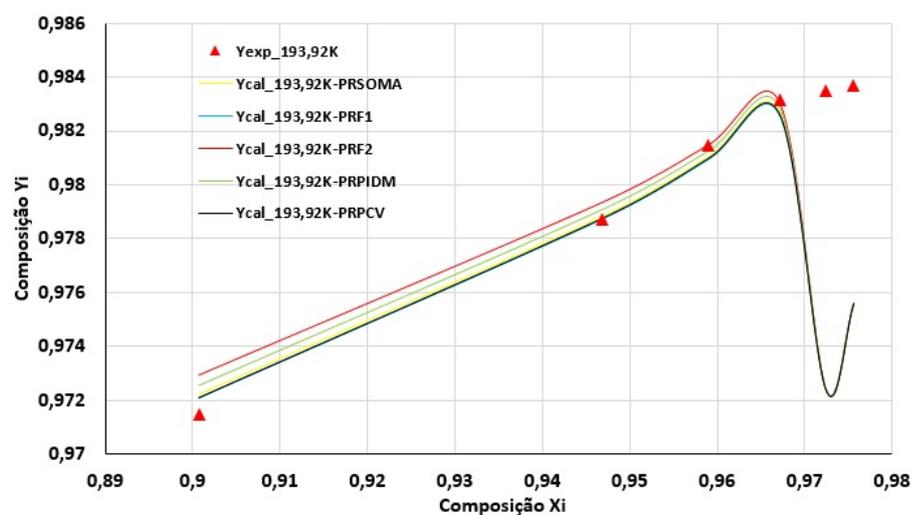
Fonte: O autor, 2022.

Figura 22 - Composição calculada de CH_4 e C_2H_6 em 195,44K e 199,92K com diferentes parâmetros.



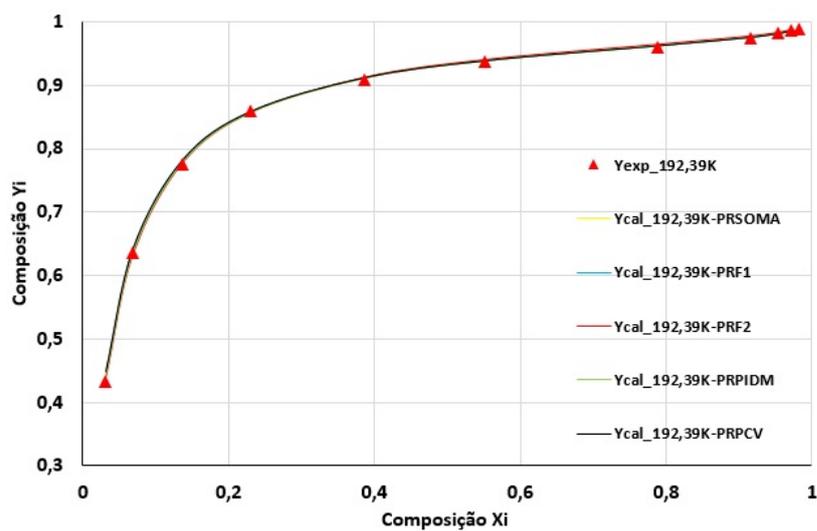
Fonte: O autor, 2022.

Figura 23 - Composição calculada de CH_4 e C_2H_6 em 193,92K com diferentes parâmetros.



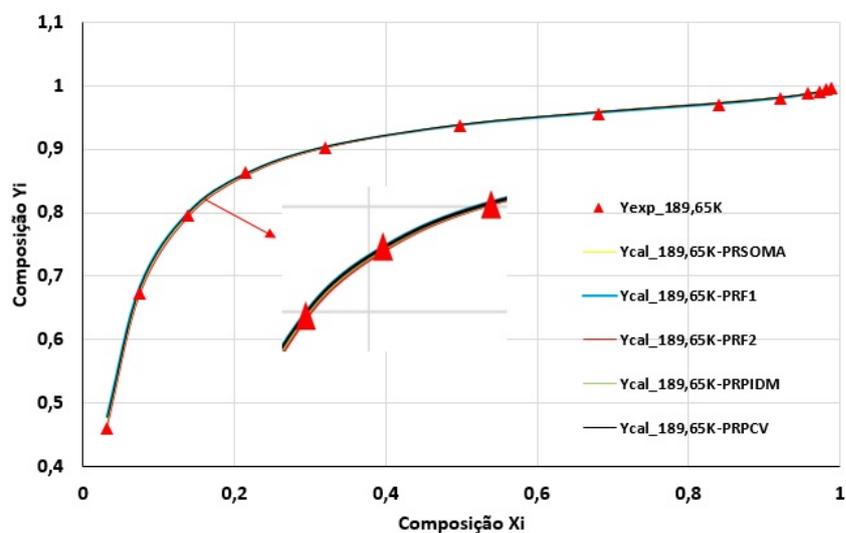
Fonte: O autor, 2022.

Figura 24 - Composição calculada de CH_4 e C_2H_6 em 192,39K com diferentes parâmetros.



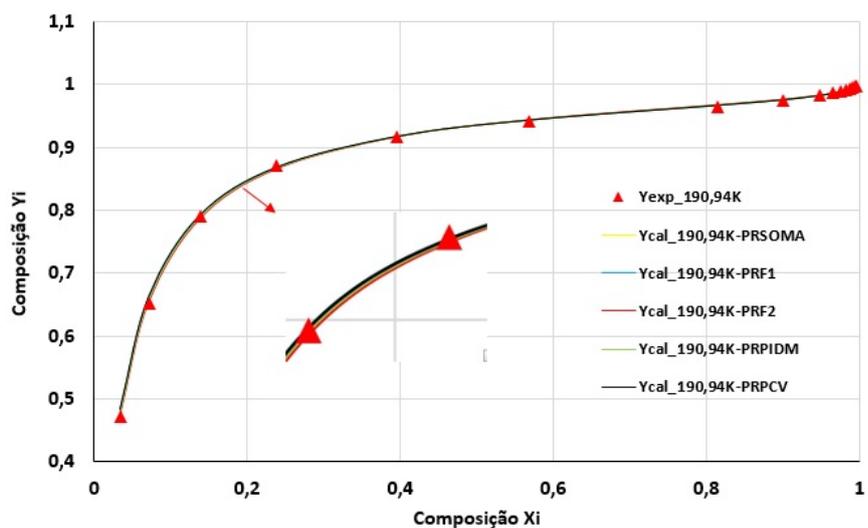
Fonte: O autor, 2022.

Figura 25 - Composição calculada de CH_4 e C_2H_6 em 189,65K com diferentes parâmetros.



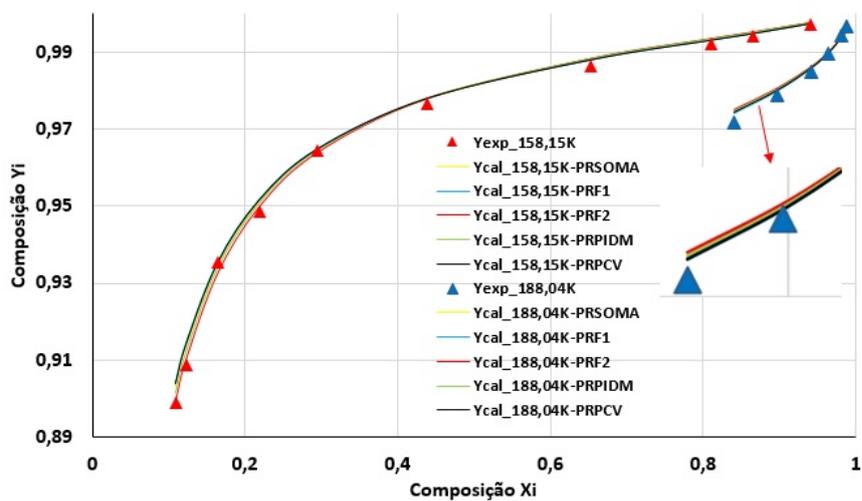
Fonte: O autor, 2022.

Figura 26 - Composição calculada de CH_4 e C_2H_6 em 190,94K com diferentes parâmetros.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 27 - Composição calculada de CH_4 e C_2H_6 em 158,15K e 188,04K com diferentes parâmetros.

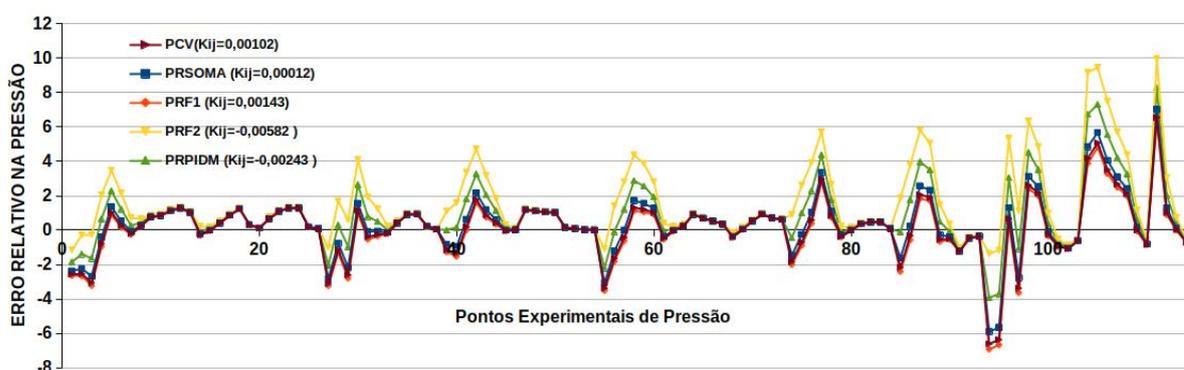


Fonte: O autor, 2022.

Nos Gráficos das Figuras 18 - 27, pode-se observar um excelente ajuste entre os dados experimentais e calculados nas diferentes faixas de temperatura, tanto na pressão como na composição usando os critérios da PR-SOMA, PR-F1, PR-F2, PR-PIDM e PR-PCV, com parâmetros K_{ij} obtidos da Tabela 5.

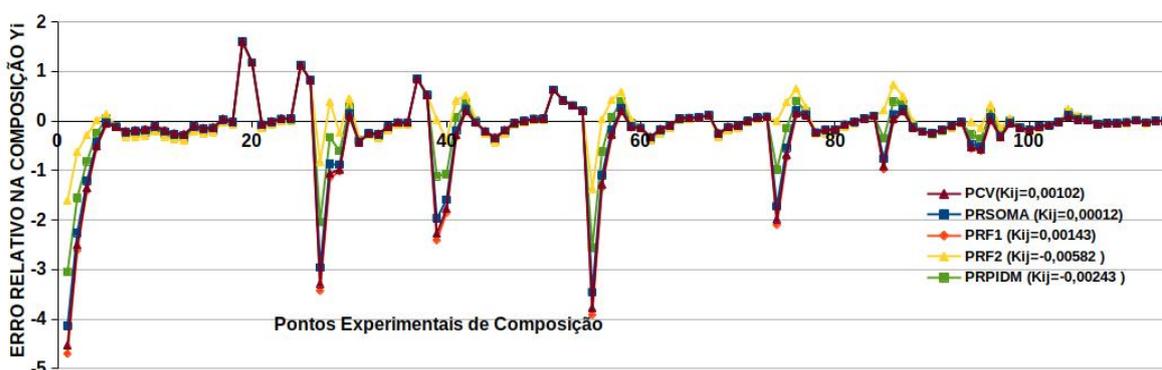
Por questão de escala e para favorecer a análise da influência do parâmetro binário, os Gráficos mostrados nas Figuras 28 e 29, expressam os valores dos erros relativos percentuais das propriedades analisadas em cada ponto experimental para 5 valores de K_{ij} . Para $K_{ij} = 0,00012$ (■), tem-se uma otimização monoobjetivo, pois essa representa a menor soma dos erros da pressão e composição.

Figura 28 - Evolução do erro relativo percentual da Pressão para diferentes K_{ij} .



Fonte: O autor, 2022.

Figura 29 - Evolução do erro relativo percentual da Composição para diferentes K_{ij} .



Fonte: O autor, 2022.

Destaca-se no Gráfico da Figura 28, o gráfico com a melhor evolução dos erros relativos para pressão encontrado com $K_{ij} = 0,00143$ (◆). Entretanto, este mesmo parâmetro ocasiona uma piora na evolução para os erros da composição, mostrado no Gráfico da figura 29. Essa mesma análise pode ser observada para o valor de $K_{ij} = -0,00582$ (▲),

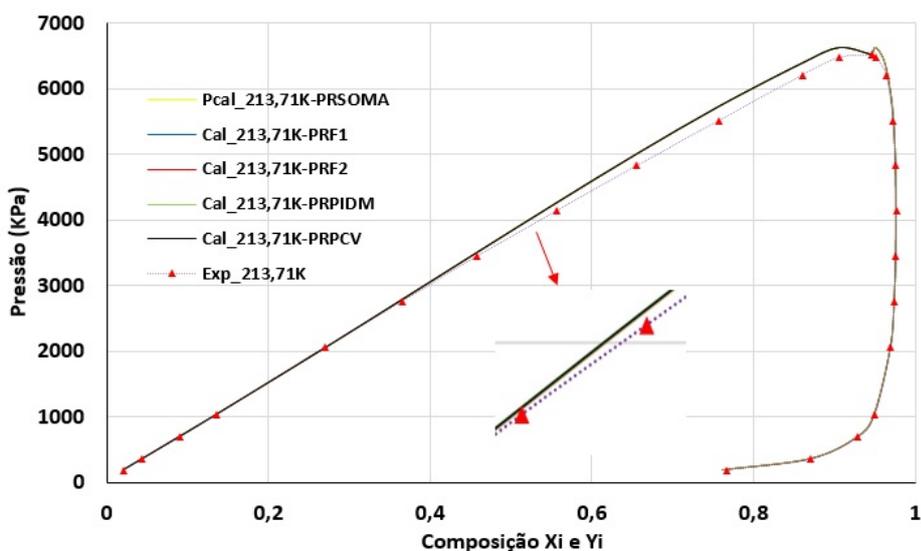
que no Gráfico da Figura 29 mostra o melhor perfil do erro relativo da composição, porém no Gráfico da Figura 28 exprime a pior evolução para os erros da pressão.

Uma das vantagens da otimização multiobjetivo em comparação com a monoobjetivo está na análise da frente de Pareto (Gráfico das Figuras 15 e 16) que mostra as melhores soluções que satisfazem ambas as propriedades analisadas. Esse fato é verificado através de um ponto intermediário da região conhecida como *Knee* (Joelho) da frente de Pareto, por exemplo $K_{ij} = -0,00243$ (■), e reflete diretamente em uma melhora simultânea dos erros para ambas as propriedades analisadas, como se verifica nos Gráficos das Figuras 28 e 29.

6.5.2 Metano (CH_4) - Propano (C_3H_8)

Seguindo o procedimento adotado na Subseção 6.5.1, a mistura Metano (CH_4) - Propano (C_3H_8) será analisada, graficamente, em 90 pontos experimentais e em 10 faixas de temperaturas: 213,71K, 195,2K, 192,3K, 190,95K, 190,58K, 187,54K, 172,04K, 158,15K, 144,26K e 130,37K usando-se as equações da PR-SOMA, PR- F_1 , PR- F_2 , PR-PIDM e PR-PCV sendo o resultado apresentado a seguir. Uma importante análise presente na pesquisa sobre a estimação do parâmetro K_{ij} é em relação ao gráfico P_{xy} , que relaciona a composição da fase líquida e vapor com a pressão.

Figura 30 - Gráfico P_{xy} da mistura (CH_4)-(C_3H_8) a 213,71K com diferentes parâmetros.

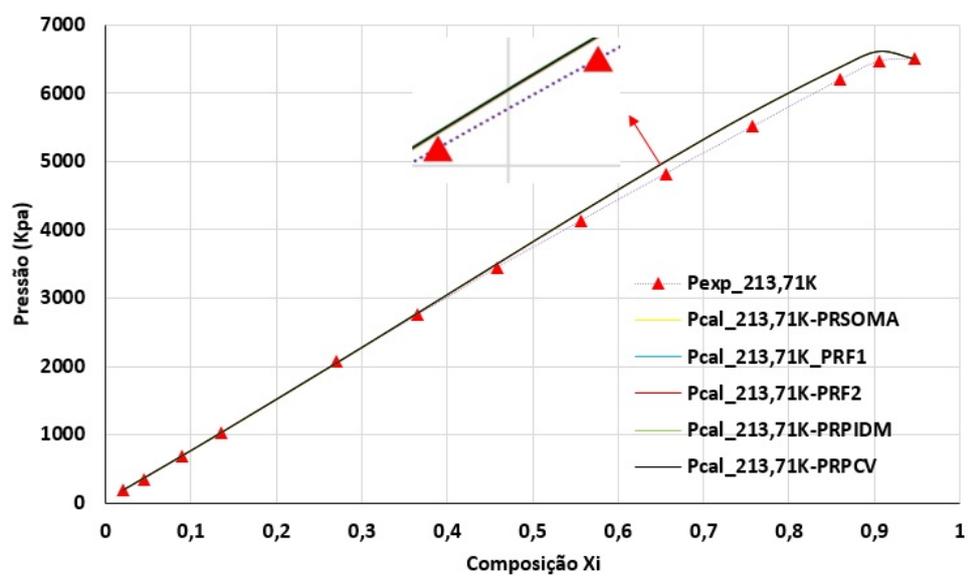


Fonte: O autor, 2022.

O Gráfico da Figura 30 mostra a relação entre os dados experimentais e calculados para os seguintes valores dos parâmetros binários: $K_{ij} = 0,01508$ PR-SOMA, $K_{ij} =$

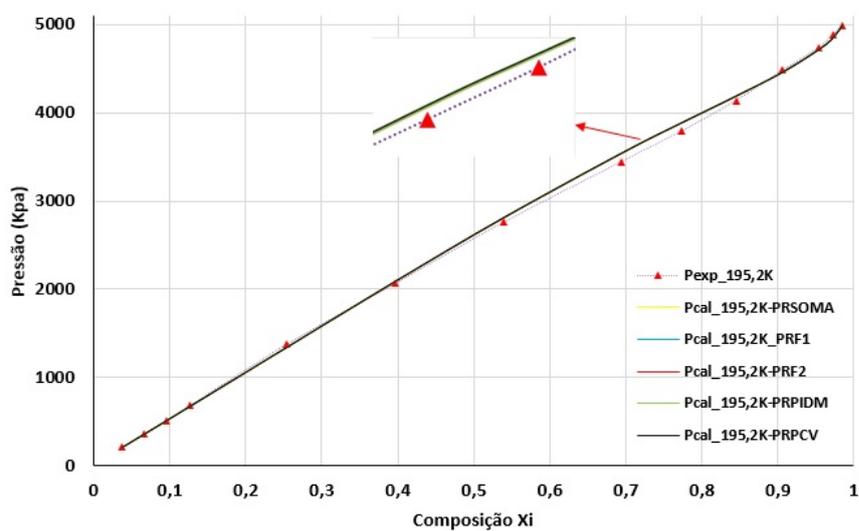
0,01513 PR- F_1 , $K_{ij} = 0,01469$ PR- F_2 , $K_{ij} = 0,01495$ PR-PIDM e $K_{ij} = 0,01507$ PR-PCV para o ajuste da pressão em relação a fase líquida e vapor. Percebe-se um excelente ajuste no ELV , tanto na curva dos pontos de bolha, como na curva dos pontos de orvalho.

Figura 31 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 213,71K com diferentes parâmetros.



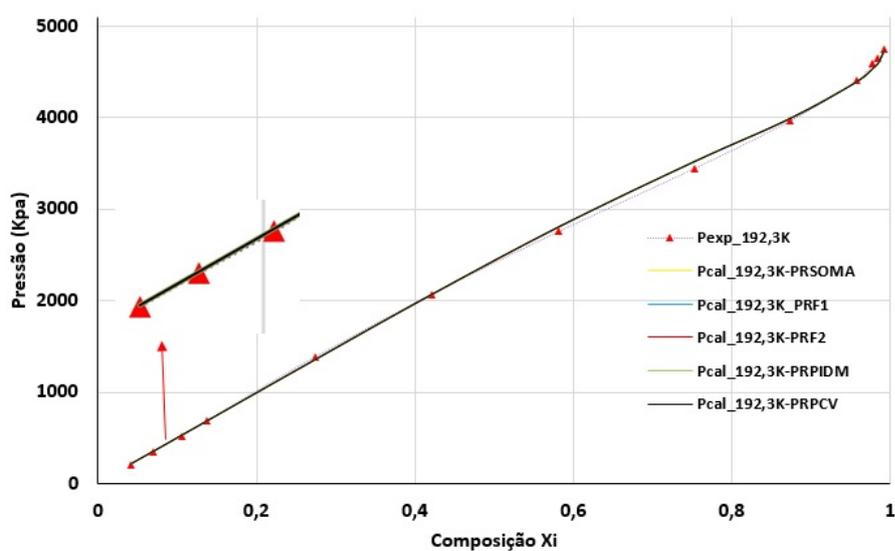
Fonte: O autor, 2022.

Figura 32 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 195,2K com diferentes parâmetros.



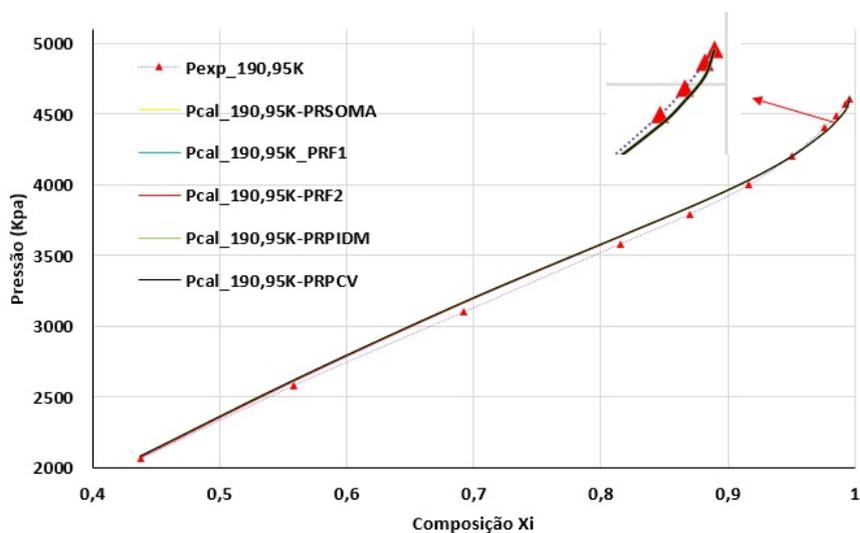
Fonte: O autor, 2022.

Figura 33 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 192,3K com diferentes parâmetros.



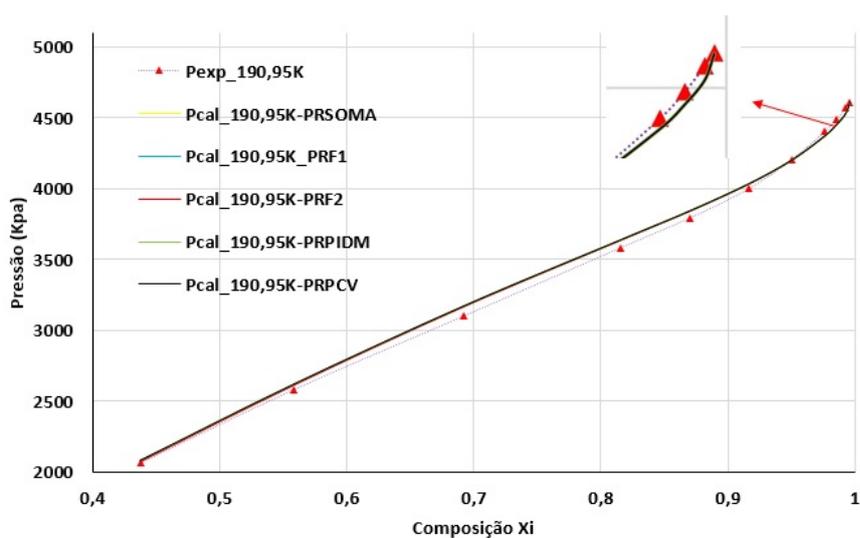
Fonte: O autor, 2022.

Figura 34 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 190,95K com diferentes parâmetros.



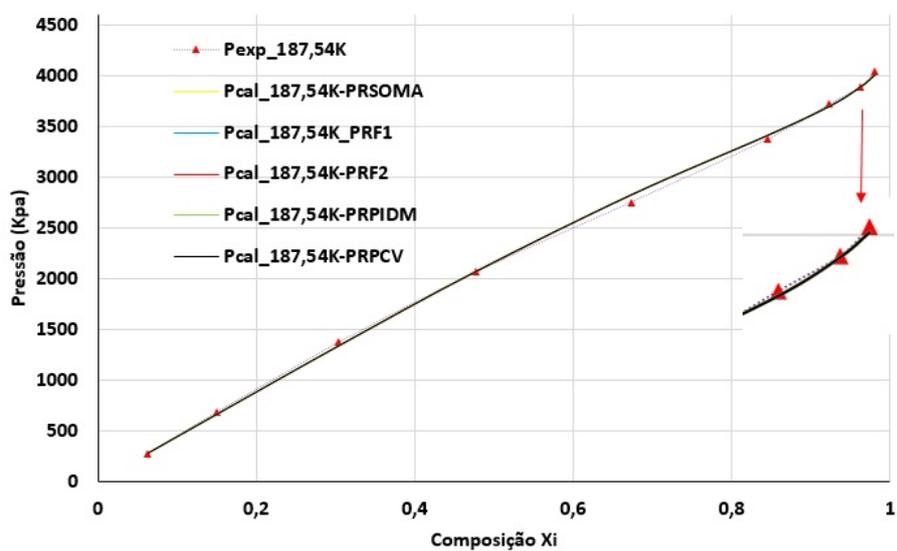
Fonte: O autor, 2022.

Figura 35 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 190,95K com diferentes parâmetros.



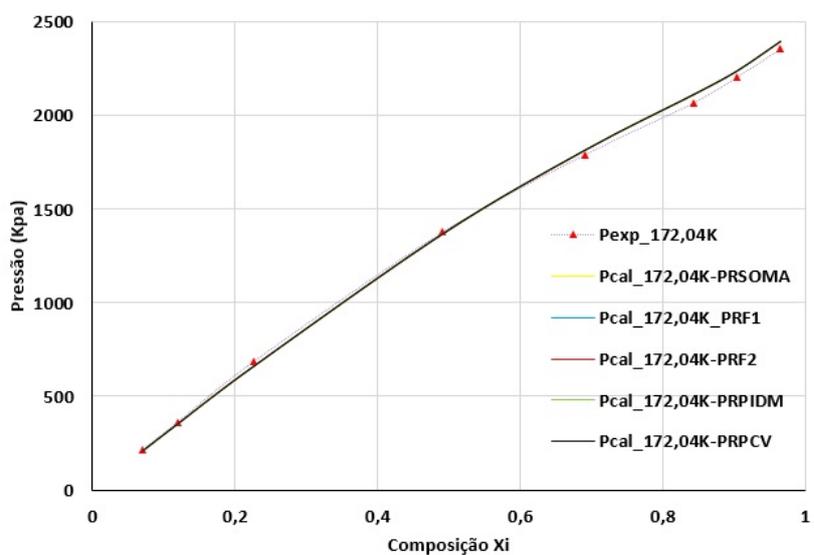
Fonte: O autor, 2022.

Figura 36 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 187,54K com diferentes parâmetros.



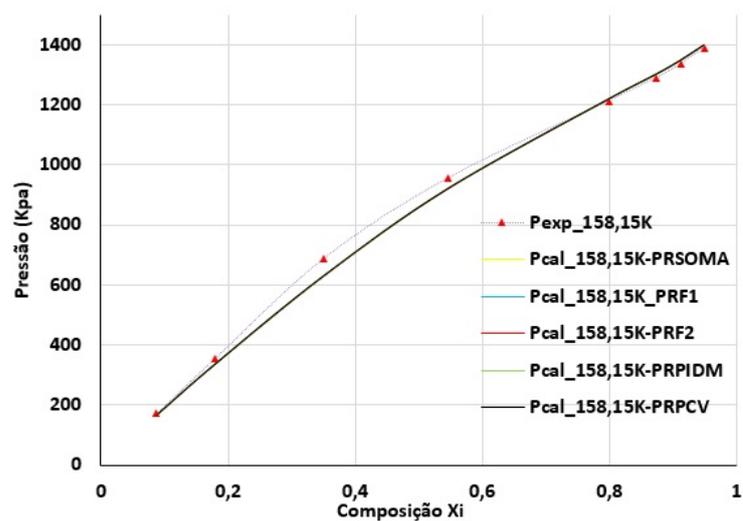
Fonte: O autor, 2022.

Figura 37 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 172,04K com diferentes parâmetros.



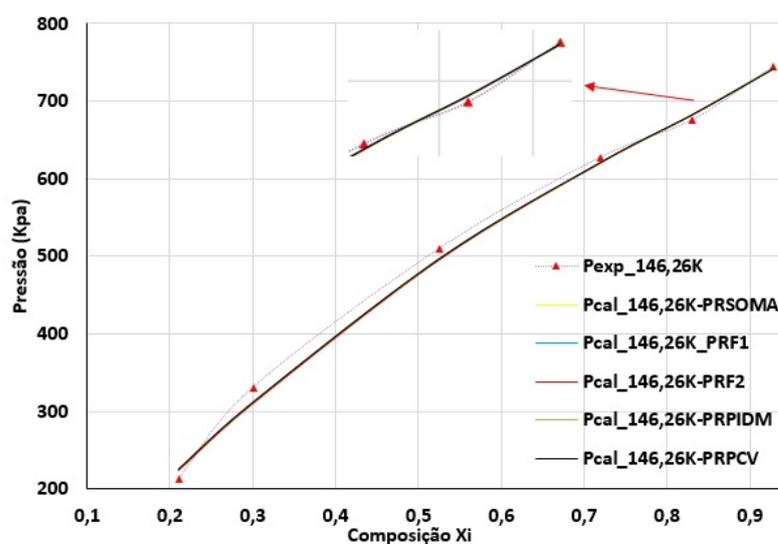
Fonte: O autor, 2022.

Figura 38 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 158,15K com diferentes parâmetros.



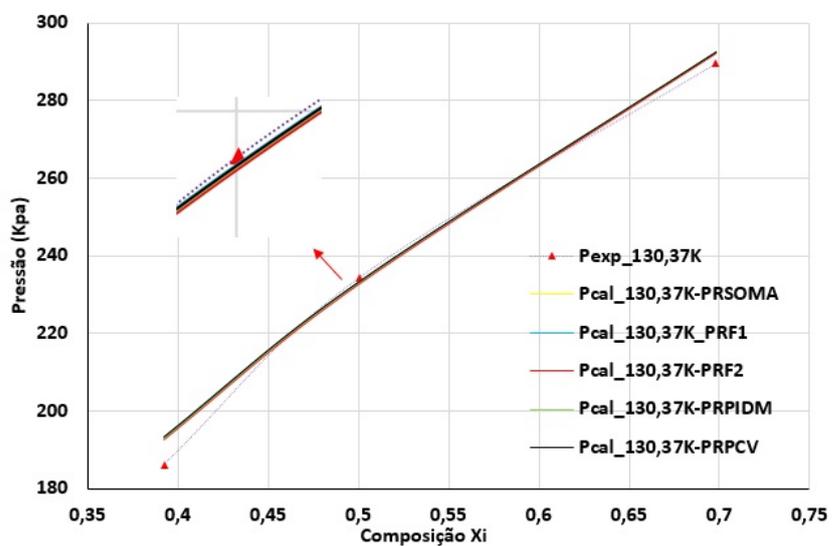
Fonte: O autor, 2022.

Figura 39 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 146,26K com diferentes parâmetros.



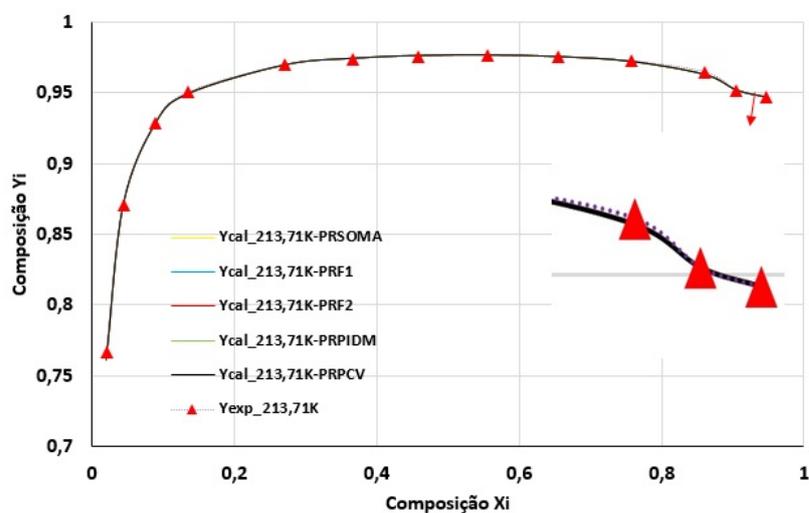
Fonte: O autor, 2022.

Figura 40 - Isotermas de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 130,37K com diferentes parâmetros.



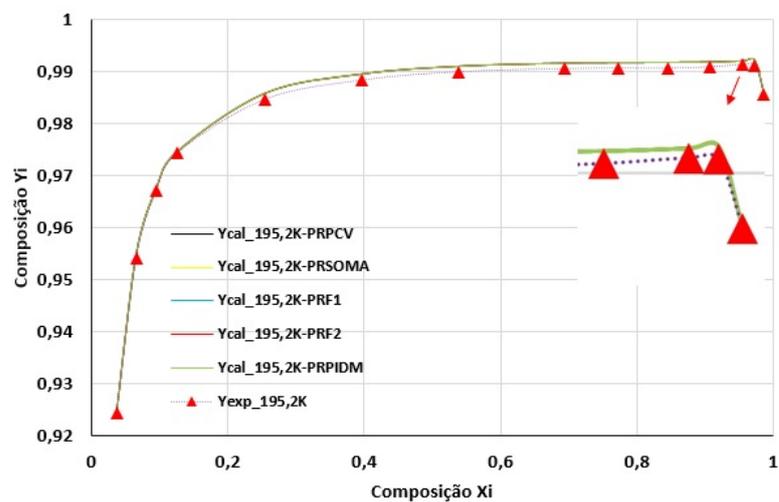
Fonte: O autor, 2022.

Figura 41 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 213,71K com diferentes parâmetros.



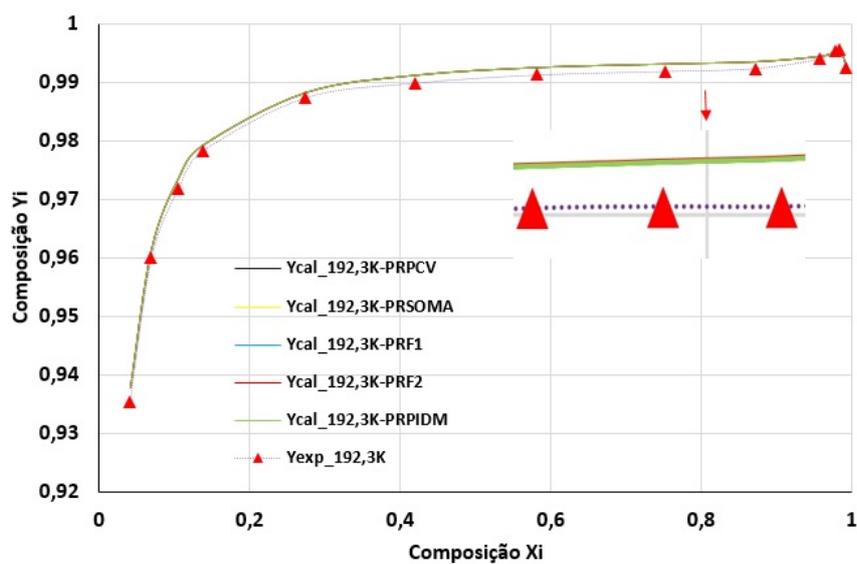
Fonte: O autor, 2022.

Figura 42 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 195,2K com diferentes parâmetros.



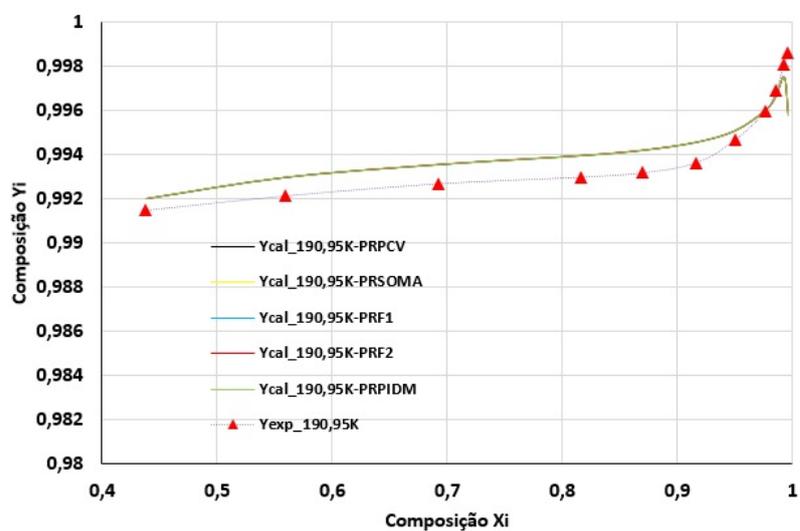
Fonte: O autor, 2022.

Figura 43 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 192,3K com diferentes parâmetros.



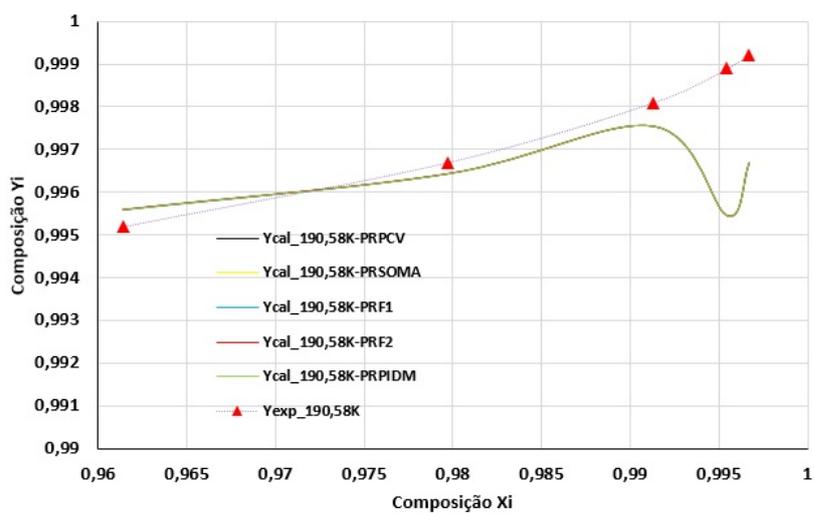
Fonte: O autor, 2022.

Figura 44 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 190,95K com diferentes parâmetros.



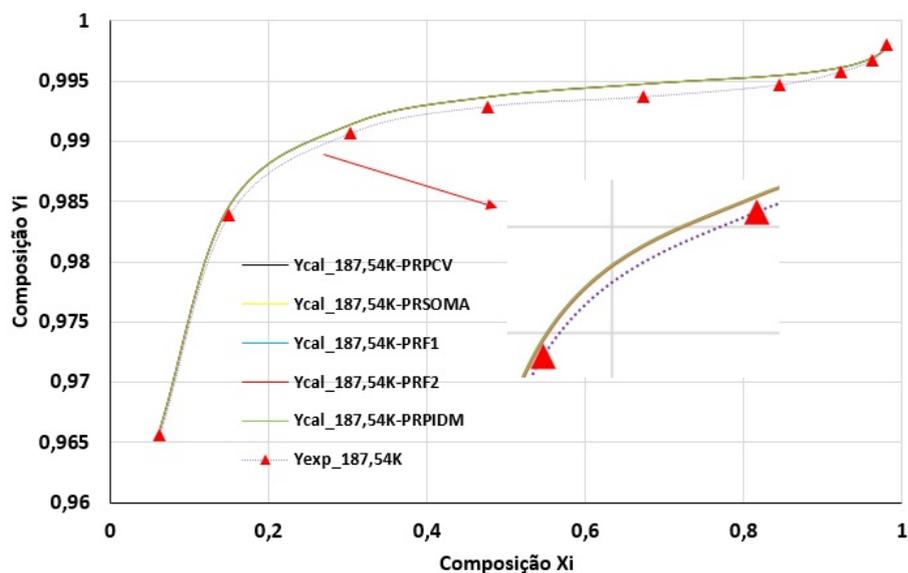
Fonte: O autor, 2022.

Figura 45 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 190,58K com diferentes parâmetros.



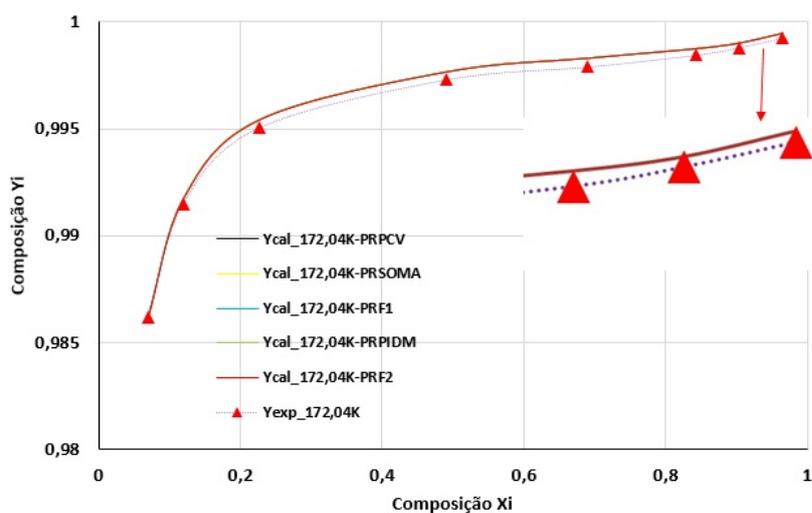
Fonte: O autor, 2022.

Figura 46 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 187,54K com diferentes parâmetros.



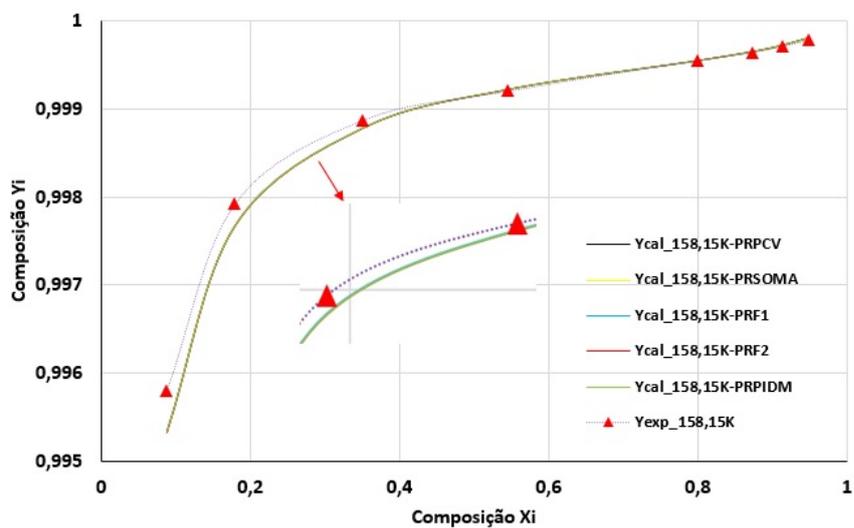
Fonte: O autor, 2022.

Figura 47 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 172,04K com diferentes parâmetros.



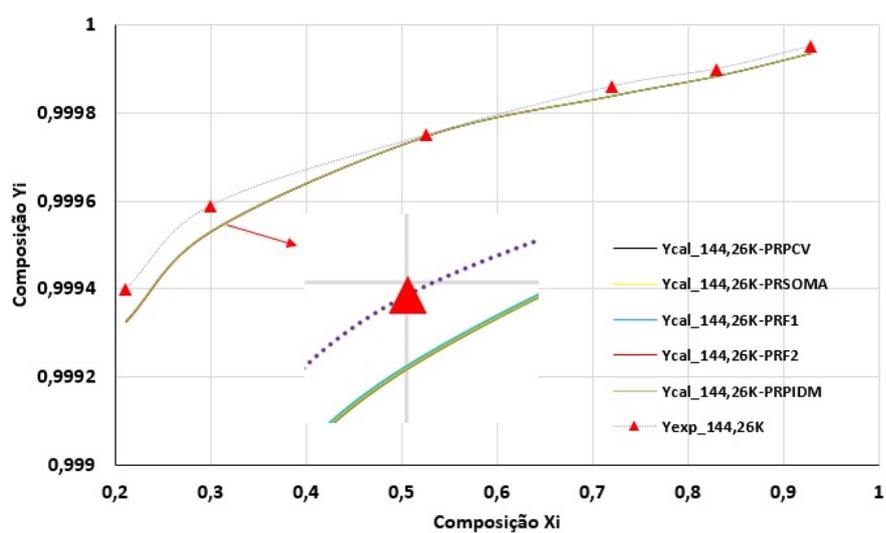
Fonte: O autor, 2022.

Figura 48 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 158,15K com diferentes parâmetros.



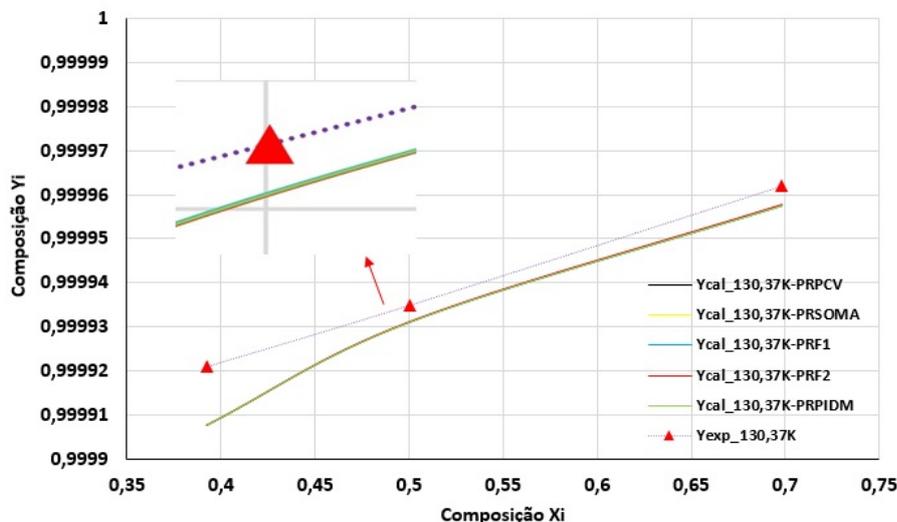
Fonte: O autor, 2022.

Figura 49 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 144,26K com diferentes parâmetros.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 50 - Composição calculada de $(CH_4)-(C_3H_8)$ a 130,37K com diferentes parâmetros.

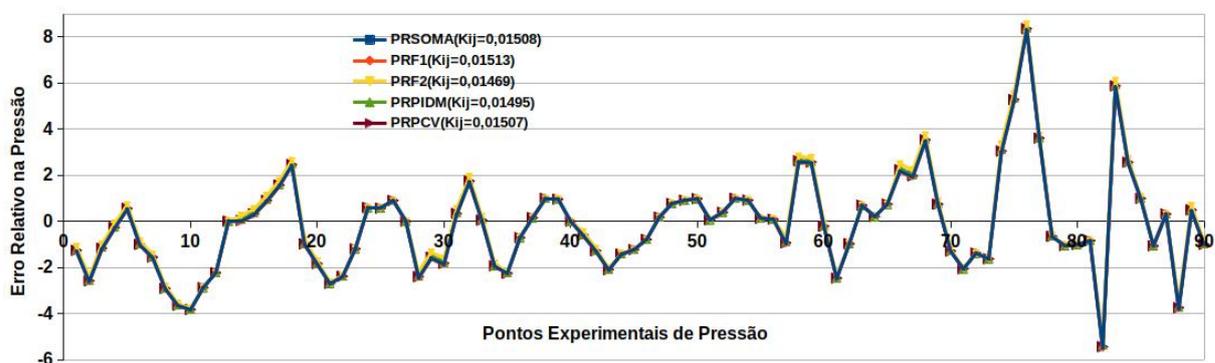


Fonte: O autor, 2022.

Nos Gráficos das Figuras 31 - 50, pode-se observar um excelente ajuste entre os dados experimentais e calculados nas diferentes faixas de temperatura, tanto na pressão como na composição para todos os parâmetros analisados.

Por questão de escala e para facilitar uma melhor análise da influência do parâmetro binário, os gráficos, mostrados nas Figuras 51 e 52, expressam os valores dos erros relativos percentuais das propriedades analisadas em cada ponto experimental para 5 valores de K_{ij} . Para $K_{ij} = 0,01508$ (■), tem-se uma otimização monoobjetivo, pois esta representa a menor soma dos erros da pressão e composição.

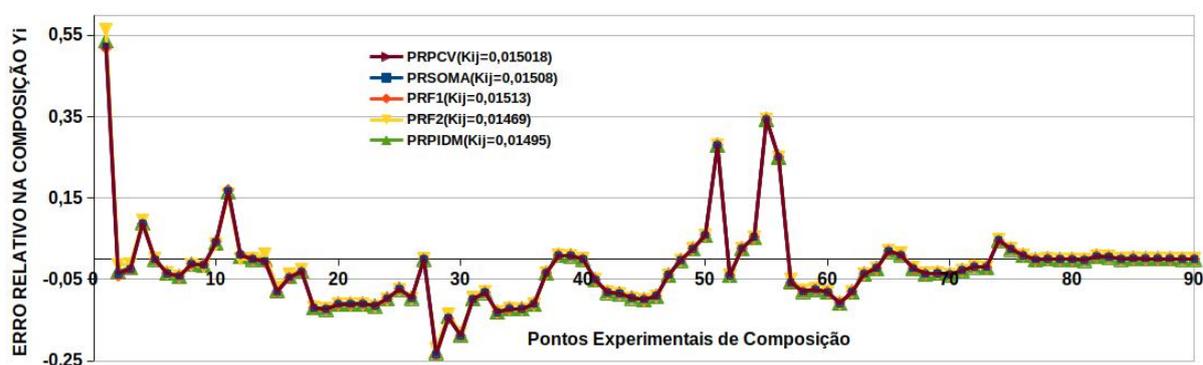
Figura 51 - Evolução do erro relativo da Pressão para diferentes K_{ij} .



Fonte: O autor, 2022.

Destaca-se no Gráfico da Figura 51, o gráfico com a melhor evolução dos erros relativos para pressão encontrado com $K_{ij} = 0,01513$ (♦). Entretanto, esse mesmo parâmetro ocasiona uma piora na evolução para os erros da composição, mostrado nos Gráficos das figuras 52. Essa mesma análise pode ser observada para o valor de $K_{ij} = 0,01469$ (▲), que no Gráfico da Figura 52 mostra o melhor perfil do erro relativo da composição, porém no Gráfico da Figura 51 exprime a pior evolução para os erros da pressão.

Figura 52 - Evolução do erro relativo da Composição para diferentes K_{ij} .



Fonte: O autor, 2022.

Analisando-se a Tabela 5, em relação aos parâmetros binários, obtidos da frente de Pareto da Figura 16, observa-se que a variação desse parâmetro possui uma amplitude de $\Delta K_{ij} = 4,40 \times 10^{-4}$ gerando valores aproximados, cujo reflexo é verificado nos gráficos da evolução dos erros relativos (pressão e composição) que nas Figuras 51 e 52 se sobrepõem.

CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Misturas químicas são de extrema importância para a indústria química e petrolífera. Dessa forma, neste trabalho buscou-se estimar parâmetros binários K_{ij} da equação de estado de Peng-Robinson, utilizando a regra clássica de mistura de Van der Waals em misturas bi-componentes, com uma nova abordagem de otimização empregando-se a otimização multiobjetivo, utilizando-se como método numérico a meta-heurística populacional *MOPSO-Light*.

Diferentemente das demais pesquisas na área de estimação de parâmetros que utilizam a otimização mono-objetivo, tendo como resultado apenas uma solução ótima, a otimização multiobjetivo fornece um conjunto de soluções ótimas. Assim sendo, amplia-se a análise dos resultados. Com os resultados obtidos por meio do *MOPSO*, comprovou-se que há conflito entre os objetivos, que são as funções para o erro que envolve cada propriedade a ser estimada separadamente. Em todos os casos, apresentou-se uma frente de Pareto global mostrando a discordância entre erros a serem minimizados. Os gráficos da frente de Pareto e do conjunto ótimo de Pareto encontradas, neste trabalho, revelaram um importante resultado para a pesquisa de estimação de parâmetros binários, constatou-se que existe uma correlação entre o valor dos erros no cálculo das propriedades e o parâmetro estimado.

Utilizando-se a frente de Pareto, é possível escolher diferentes parâmetros que podem atender a aplicações específicas que levam em consideração o ajuste individual em cada propriedade (pressão e composição) ou pontos no joelho (*trade-off*) que viabilizam soluções intermediárias. Essa característica é refletida nos gráficos que mostram a evolução dos erros para cada propriedade, usando-se diferentes valores de K_{ij} .

Com as frentes de Pareto encontradas, foi possível identificar as melhores soluções usando 5 critérios de escolha distintos. Esses diferentes parâmetros selecionados da frente refletem melhoras significativas em situações específicas que podem variar a depender da aplicação adotada. Dessa forma, foi possível comparar a utilização desses 5 parâmetros com 4 equações de estado e observou-se que para o critério da PR-SOMA a equação, nesta comparação específica, foi melhor em 55% para o erro da pressão e em 73% no erro da composição; em relação a PR-F1, essa foi melhor em 52 do total de comparações, perfazendo-se 59% de ganho para o erro da pressão e composição; para a equação PR-F2, o ganho foi de 18% na pressão, e 85% na composição; por sua vez para a equação, PR-PIDM, foi eficiente em apenas 28,4% na pressão, porém para a composição mostrou eficiência em 84% das análises e finalmente a equação PR-PCV foi mais eficiente em 59% para o erro da pressão e em 68% na composição das misturas examinadas.

Desse modo, comprova-se estatisticamente, que os resultados obtidos através de otimização multiobjetivo, empregada nessa pesquisa, para o cálculo do erro relativo per-

centual da pressão e da composição da fase vapor se mostrou mais eficiente do que a metodologia mono-objetivo em relação a 22 misturas analisadas.

Além disso, foram apresentados os resultados gráficos de duas misturas Metano-Etano e Metano-Propano. Observou-se que para os parâmetros escolhidos houve um excelente ajuste das propriedades calculadas em relação aos pontos experimentais nas diferentes faixas de temperaturas.

Como perspectiva futuras, deseja-se aplicar essa metodologia multiobjetivo em misturas multicomponentes, utilizadas na indústria de petróleo, indústria química, além de testar em outras equações de estado, podendo-se adicionar novas propriedades termodinâmicas para serem estimadas.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHI-DEMNEH, F et al. Comparison of the prediction power of 23 generalized equations of state: Part i. saturated thermodynamic properties of 102 pure substances. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 288, n. 1-2, p. 67–82, 2010.
- _____. Comparison of the prediction power of 23 generalized equations of state: Part ii—parametric evaluation. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 291, n. 1, p. 48–58, 2010.
- ABEDI, N. Vapor-liquid equilibria for binary mixtures containing nitrogen from a predictive soave-redlich-kwong equation of state. 2014.
- ABEDI, N; NASRIFAR, K. Group contribution method for predicting the phase behavior of binary mixtures containing carbon dioxide. *IRANIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, 2012.
- ABU-EISHAH, Samir I. Calculation of vapour—liquid equilibrium data for binary chlorofluorocarbon mixtures using the peng-robinson equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 62, n. 1-2, p. 41–52, 1991.
- AHMED, Tarek. *Equations of state and PVT analysis*. [S.l.]: Elsevier, 2013.
- ANDERKO, Andrzej. 4 cubic and generalized van der waals equations. In: *Experimental Thermodynamics*. [S.l.]: Elsevier, 2000. v. 5, p. 75–126.
- ARAÚJO, Marilena Emmi; MEIRELES, M Angela A. Improving phase equilibrium calculation with the peng-robinson eos for fats and oils related compounds/supercritical co2 systems. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 169, n. 1, p. 49–64, 2000.
- ASHOUR, Ibrahim et al. Applications of equations of state in the oil and gas industry. *Thermodynamics-Kinetics of Dynamic Systems*, IntechOpen, v. 1, p. 165–178, 2011.
- ASHOUR, I; ALY, G. Effect of computation techniques for equation of state binary interaction parameters on the prediction of binary vle data. *Computers & chemical engineering*, Elsevier, v. 20, n. 1, p. 79–91, 1996.
- BANSAL, Jagdish Chand. Particle swarm optimization. In: *Evolutionary and swarm intelligence algorithms*. [S.l.]: Springer, 2019. p. 11–23.
- BECHIKH, Slim et al. Preference incorporation in evolutionary multiobjective optimization: a survey of the state-of-the-art. In: *Advances in Computers*. [S.l.]: Elsevier, 2015. v. 98, p. 141–207.
- BELÉNDEZ, Augusto et al. James clerk maxwell: vida, ciencia y enseñanza. 2018.
- BERBERAN-SANTOS, Mario N; BODUNOV, Evgeny N; POGLIANI, Lionello. The van der waals equation: analytical and approximate solutions. *Journal of mathematical chemistry*, Springer, v. 43, n. 4, p. 1437–1457, 2008.
- BETT, Kenneth Edwin; ROWLINSON, John Shipley; SAVILLE, Graham. *Thermodynamics for chemical engineers*. [S.l.]: Mit Press, 1975.

- BLANC, Claude J; SETIER, Jean Claude B. Vapor-liquid equilibria for the ethane-propane system at low temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 33, n. 2, p. 111–115, 1988.
- BRATTON, Daniel; KENNEDY, James. Defining a standard for particle swarm optimization. In: IEEE. *2007 IEEE swarm intelligence symposium*. [S.l.], 2007. p. 120–127.
- BURHENNE, Sebastian; JACOB, Dirk; HENZE, Gregor P. Sampling based on sobol'sequences for monte carlo techniques applied to building simulations. In: *Proc. Int. Conf. Build. Simulat.* [S.l.: s.n.], 2011. p. 1816–1823.
- CAMPBELL, Flake C. *Phase diagrams: understanding the basics*. [S.l.]: ASM international, 2012.
- CENGEL, Yunus A; BOLES, Michael A. *Termodinámica (8a)*. [S.l.]: McGraw Hill Mexico, 2015.
- CHANG, Chiehming J; CHIU, Kou-Lung; DAY, Chang-Yih. A new apparatus for the determination of p-x-y diagrams and henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. *The Journal of supercritical fluids*, Elsevier, v. 12, n. 3, p. 223–237, 1998.
- CHANG, KH. Multiobjective optimization and advanced topics. *Design Theory and Methods Using CAD/CAE; Elsevier BV: Amsterdam, The Netherlands*, p. 325–406, 2015.
- CHAPRA, Steven C; CANALE, Raymond P. *Métodos Numéricos para Engenharia-7ª Edição*. [S.l.]: McGraw Hill Brasil, 2016.
- CHATTERJEE, Amitava; SIARRY, Patrick. Nonlinear inertia weight variation for dynamic adaptation in particle swarm optimization. *Computers & operations research*, Elsevier, v. 33, n. 3, p. 859–871, 2006.
- CHENG, Kong-Wei et al. Vapor-liquid equilibria at elevated pressures of binary mixtures of carbon dioxide with methyl salicylate, eugenol, and diethyl phthalate. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 18, n. 2, p. 87–99, 2000.
- CHIU, Hung-Yu et al. Vapor-liquid phase equilibrium behavior of mixtures containing supercritical carbon dioxide near critical region. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 44, n. 3, p. 273–278, 2008.
- COELLO, CA Coello; LECHUGA, Maximino Salazar. Mopso: A proposal for multiple objective particle swarm optimization. In: IEEE. *Proceedings of the 2002 Congress on Evolutionary Computation. CEC'02 (Cat. No. 02TH8600)*. [S.l.], 2002. v. 2, p. 1051–1056.
- COUTINHO, João AP; KONTOGEOGRIS, Georgios M; STENBY, Erling H. Binary interaction parameters for nonpolar systems with cubic equations of state: a theoretical approach 1. co₂/hydrocarbons using srk equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 102, n. 1, p. 31–60, 1994.

- CUI, Yunfei et al. Multi-objective optimization methods and application in energy saving. *Energy*, Elsevier, v. 125, p. 681–704, 2017.
- DAHM, Kevin D; VISCO, Donald P. *Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics*. [S.l.]: Nelson Education, 2014.
- DEMTRÖDER, Wolfgang. *Mechanics and thermodynamics*. [S.l.]: Springer, 2017.
- DONOSO, Yezid; FABREGAT, Ramon. *Multi-objective optimization in computer networks using metaheuristics*. [S.l.]: CRC Press, 2016.
- EBERHART, Russell; KENNEDY, James. Particle swarm optimization. In: CITESEER. *Proceedings of the IEEE international conference on neural networks*. [S.l.], 1995. v. 4, p. 1942–1948.
- EL-HOSHOUDY, Abdelaziz; DESOUKY, Saad. Pvt properties of black crude oil. *Processing of Heavy Crude Oils: Challenges and Opportunities*, IntechOpen, p. 23, 2019.
- FAIRES, VM; SIMMANG, C. Termodinâmica, ed. *Revolucionaria, vol. Procesos con aplicaciones a gases ideales, La Habana, Cuba*, p. 92–127, 1981.
- FATEEN, Seif-Eddeen K; KHALIL, Menna M; ELNABAWY, Ahmed O. Semi-empirical correlation for binary interaction parameters of the peng–robinson equation of state with the van der waals mixing rules for the prediction of high-pressure vapor–liquid equilibrium. *Journal of advanced research*, Elsevier, v. 4, n. 2, p. 137–145, 2013.
- GAO, Guanghua et al. A simple correlation to evaluate binary interaction parameters of the peng-robinson equation of state: binary light hydrocarbon systems. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 74, p. 85–93, 1992.
- GASEM, KAM et al. A modified temperature dependence for the peng–robinson equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 181, n. 1-2, p. 113–125, 2001.
- _____. _____. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 181, n. 1-2, p. 113–125, 2001.
- GHODERAQ, Pradnya NP; DALVI, Vishwanath H; NARAYAN, Mohan. A five-parameter cubic equation of state for pure fluids and mixtures. *Chemical Engineering Science: X*, Elsevier, v. 3, p. 100026, 2019.
- _____. A four parameter cubic equation of state with temperature dependent covolume parameter. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Elsevier, v. 27, n. 5, p. 1132–1148, 2019.
- GREINER, Walter; NEISE, Ludwig; STÖCKER, Horst. *Thermodynamics and statistical mechanics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- HAGHTALAB, A et al. A new three-parameter cubic equation of state for calculation physical properties and vapor–liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 293, n. 2, p. 209–218, 2010.
- HÁLA, Eduard; PICK, Jiří; FRIED, Vojtěch. *Vapour–liquid equilibrium*. [S.l.]: Elsevier, 2013.

- HARRISON, Kyle Robert; OMBUKI-BERMAN, Beatrice M; ENGELBRECHT, Andries P. Optimal parameter regions for particle swarm optimization algorithms. In: IEEE. *Evolutionary Computation (CEC), 2017 IEEE Congress on*. [S.l.], 2017. p. 349–356.
- HILDEBRAND, Joel H. *Gilbert Newton Lewis, 1875-1946*. [S.l.]: The Royal Society London, 1947.
- HILLERT, Mats. *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations: their thermodynamic basis*. [S.l.]: Cambridge university press, 2007.
- HOWELL, John R et al. *Principios de termodinámica para ingeniería*. [S.l.: s.n.], 1990.
- HURON, Marie-José; VIDAL, Jean. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 3, n. 4, p. 255–271, 1979.
- IEZZI, Gelson. *Fundamentos de matemática elementar, 7: geometria analítica*. [S.l.]: Atual, 2005.
- INOMATA, Hiroshi et al. Vapour—liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid methyl esters. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 46, n. 1, p. 41–52, 1989.
- JAUBERT, Jean-Noël; PRIVAT, Romain. Relationship between the binary interaction parameters (kij) of the peng–robinson and those of the soave–redlich–kwong equations of state: Application to the definition of the pr2srk model. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 295, n. 1, p. 26–37, 2010.
- JUNIOR, Acir M Soares et al. Adaptação do algoritmo pso para problemas multiobjetivo, iterações com liderança global fixa. *Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics*, v. 7, n. 1, 2020.
- KATO, Kanji; NAGAHAMA, Kunio; HIRATA, Mitsuho. Generalized interaction parameters for the peng—robinson equation of state: carbon dioxide—n-paraffin binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 7, n. 3-4, p. 219–231, 1981.
- KONAK, Abdullah; COIT, David W; SMITH, Alice E. Multi-objective optimization using genetic algorithms: A tutorial. *Reliability engineering & system safety*, Elsevier, v. 91, n. 9, p. 992–1007, 2006.
- KONDEPUDI, Dilip. *Introduction to modern thermodynamics*. [S.l.]: Wiley, 2008.
- KONTOGEORGIS, Georgios M; FOLAS, Georgios K. *Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.
- KORETSKY, Milo D. Termodinâmica para engenharia química. *Rio de Janeiro, LTC*, 2007.
- _____. *Engineering and chemical thermodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.

- KURIHARA, KIYOFUMI; TOCHIGI, KATSUMI; KOJIMA, KAZUO. Mixing rule containing regular-solution and residual excess free energy. *Journal of chemical engineering of Japan*, The Society of Chemical Engineers, Japan, v. 20, n. 3, p. 227–231, 1987.
- LAUMANNNS, Marco et al. Combining convergence and diversity in evolutionary multiobjective optimization. *Evolutionary computation*, MIT Press, v. 10, n. 3, p. 263–282, 2002.
- LEE, Byung Ik; KESLER, Michael G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 21, n. 3, p. 510–527, 1975.
- LEE, Jae Min; LEE, Byung-Chul; CHO, Chan-Hwi. Measurement of bubble point pressures and critical points of carbon dioxide and chlorodifluoromethane mixtures using the variable-volume view cell apparatus. *Korean Journal of Chemical Engineering*, Springer, v. 17, n. 5, p. 510–515, 2000.
- LI, Hailong; YAN, Jinyue. Evaluating cubic equations of state for calculation of vapor–liquid equilibrium of co2 and co2-mixtures for co2 capture and storage processes. *Applied Energy*, Elsevier, v. 86, n. 6, p. 826–836, 2009.
- LIM, Jong Sung; KIM, Jae-Duck. Vapor- liquid equilibria of the binary systems nitrogen+ bromotrifluoromethane,+ bromochlorodifluoromethane,+ 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-heptafluoropropane, and+ trifluoroiodomethane from 293.2 to 313.2 k and 30 to 100 bar. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 42, n. 1, p. 112–115, 1997.
- LIS, Joanna; EIBEN, Ágoston E. A multi-sexual genetic algorithm for multiobjective optimization. In: IEEE. *Proceedings of 1997 IEEE International Conference on Evolutionary Computation (ICEC'97)*. [S.l.], 1997. p. 59–64.
- LOPEZ-ECHEVERRY, Juan Sebastian; REIF-ACHERMAN, Simon; ARAUJO-LOPEZ, Eduard. Peng-robinson equation of state: 40 years through cubics. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 447, p. 39–71, 2017.
- MACH, Ernst. *Principles of the theory of heat: Historically and critically elucidated*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 17.
- MATHIAS, Paul M; KLOTZ, Herbert C; PRAUSNITZ, John M. Equation-of-state mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 67, p. 31–44, 1991.
- MATSOUKAS, Themis. *Fundamentals of chemical engineering thermodynamics*. [S.l.]: Pearson Education, 2013.
- MELHEM, Georges A; SAINI, Riju; GOODWIN, Bernard M. A modified peng-robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 47, n. 2-3, p. 189–237, 1989.
- MENEGAZZO, Thomas AS et al. Application of an equation of state incorporating association to alcohols up to decanol. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 482, p. 24–37, 2019.

- MOHSEN-NIA, Mohsen; MODARRESS, H; MANSOORI, GA. A cubic hard-core equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 206, n. 1-2, p. 27–39, 2003.
- MORAN, Michael J et al. *Fundamentals of engineering thermodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- MOREIRA, Marco Antonio. Energia, entropia e irreversibilidade. *Textos de apoio ao professor de física, n.º9. Porto Alegre, Instituto de Física, UFRGS*, 1999.
- MOZETIC, Gerald; WEILER, Bernd. Pareto, vilfredo (1848–1923). *The Blackwell Encyclopedia of Sociology*, Wiley Online Library, 2007.
- NASRIFAR, Kh; MOSHFEGHIAN, M. Application of an improved equation of state to reservoir fluids: computation of minimum miscibility pressure. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 42, n. 2-4, p. 223–234, 2004.
- NGATCHOU, Patrick; ZAREI, Anahita; EL-SHARKAWI, A. Pareto multi objective optimization. In: IEEE. *Proceedings of the 13th International Conference on, Intelligent Systems Application to Power Systems*. [S.l.], 2005. p. 84–91.
- O'CONNELL, John P; HAILE, James M. *Thermodynamics: fundamentals for applications*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005.
- ORBAY, Hasan; SANDLER, Stanley I. *Modeling vapor-liquid equilibria: cubic equations of state and their mixing rules*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1998.
- OTT, J Bevan; BOERIO-GOATES, Juliana. *Chemical Thermodynamics: Advanced Applications: Advanced Applications*. [S.l.]: Elsevier, 2000.
- PANAGIOTOPOULOS, Athanassios Z; REID, Robert C. Multiphase high pressure equilibria in ternary aqueous systems. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 29, p. 525–534, 1986.
- PARETO, V. Cours d'économie politique, vol. i-ii, f. rouge, lausanne, trad. it. *Corso di economia politica*, 1896.
- PARETO, Vilfredo. *Cours d'économie politique*. [S.l.]: Librairie Droz, 1964. v. 1.
- PATEL, Navin C; TEJA, Aryn S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 37, n. 3, p. 463–473, 1982.
- PAUNOVIĆ, Ratomir; JOVANOVIĆ, Stevan; MIHAJLOV, Andjelka. Rapid computation of binary interaction coefficients of an equation of state for vapor—liquid equilibrium calculations. application to the redlich—kwong—soave equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 6, n. 3-4, p. 141–148, 1981.
- PENG, Ding-Yu; ROBINSON, Donald B. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, ACS Publications, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- PLOCKER, Ulf; KNAPP, Helmut; PRAUSNITZ, John. Calculation of high-pressure vapor-liquid equilibria from a corresponding-states correlation with emphasis on asymmetric mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, ACS Publications, v. 17, n. 3, p. 324–332, 1978.

POLING, Bruce E et al. *The properties of gases and liquids*. [S.l.]: Mcgraw-hill New York, 2001. v. 5.

PRAUSNITZ, John M; LICHTENTHALER, Rudiger N; AZEVEDO, Edmundo Gomes de. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. [S.l.]: Pearson Education, 1998.

PRIVAT, Romain; JAUBERT, Jean-Noël; MUTELET, Fabrice. Addition of the sulfhydryl group (–sh) to the ppr78 model (predictive 1978, peng–robinson eos with temperature dependent kij calculated through a group contribution method). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 40, n. 9, p. 1331–1341, 2008.

QIAN, Jun-Wei; JAUBERT, Jean-Noël; PRIVAT, Romain. Phase equilibria in hydrogen-containing binary systems modeled with the peng–robinson equation of state and temperature-dependent binary interaction parameters calculated through a group-contribution method. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 75, p. 58–71, 2013.

QIAN, Jun-Wei; PRIVAT, Romain; JAUBERT, Jean-Noel. Predicting the phase equilibria, critical phenomena, and mixing enthalpies of binary aqueous systems containing alkanes, cycloalkanes, aromatics, alkenes, and gases (n₂, co₂, h₂s, h₂) with the ppr78 equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 52, n. 46, p. 16457–16490, 2013.

RANGAIAH, Gade Pandu; PETRICIOLET, AB. Multi-objective optimization in chemical engineering. *Developments and applications/edited by Gade Pandu Rangaiah, Adrián Bonilla-Petriciolet*, Wiley Online Library, 2013.

RAO, Singiresu S. *Engineering optimization: theory and practice*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2019.

REDLICH, Otto; KWONG, Joseph NS. On the thermodynamics of solutions. v. an equation of state. fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1949.

ROBINSON, Donald B.; PENG, Ding-Yu; CHUNG, Samuel Y-K. The development of the peng - robinson equation and its application to phase equilibrium in a system containing methanol. *Fluid Phase Equilibria*, v. 24, n. 1, p. 25 – 41, 1985. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378381285870357>>.

SALIM, Paul H; TREBBLE, Mark A. A modified trebble—bishnoi equation of state: thermodynamic consistency revisited. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 65, p. 59–71, 1991.

SANDLER, Stanley I. *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2017.

SANDOVAL, R; WILCZEK-VERA, G; VERA, JH. Prediction of ternary vapor-liquid equilibria with the prsv equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 52, p. 119–126, 1989.

SARKER, Ruhul Amin; NEWTON, Charles S. *Optimization modelling: a practical approach*. [S.l.]: CRC press, 2007.

- SCHREIBER, Donald R; PITZER, Kenneth S. Equation of state in the acentric factor system. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 46, n. 2-3, p. 113–130, 1989.
- SKOGESTAD, Sigurd. *Chemical and energy process engineering*. [S.l.]: CRC press, 2008.
- SMITH, Eric Brian. *Basic chemical thermodynamics*. [S.l.]: Imperial College Press, 2004. v. 35.
- SMITH, Joseph Mauk et al. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. McGraw-Hill Mexico, 1997.
- SOARES, AM Jr et al. A new pot still distillation model approach with parameter estimation by multi-objective optimization. *Computers & Chemical Engineering*, Elsevier, v. 130, p. 106570, 2019.
- SOAVE, Giorgio. Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.
- SOLÓRZANO-ZAVALA, M; BARRAGÁN-AROCHE, F; BAZÚA, ER. Comparative study of mixing rules for cubic equations of state in the prediction of multicomponent vapor-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 122, n. 1-2, p. 99–116, 1996.
- STAUDT, PB et al. A new cubic equation of state for prediction of vle of polymer solutions. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 295, n. 1, p. 38–45, 2010.
- STEWART, James; ROMO, Jorge Humberto. *cálculo*. [S.l.]: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- STRUCHTRUP, Henning. *Thermodynamics and energy conversion*. [S.l.]: Springer, 2014.
- STRYJEK, R; VERA, JH. Prsv: An improved peng—robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The canadian journal of chemical engineering*, Wiley Online Library, v. 64, n. 2, p. 323–333, 1986.
- TANG, Kwong-Tin; TOENNIES, Jan Peter. Johannes diderik van der waals: a pioneer in the molecular sciences and nobel prize winner in 1910. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 49, n. 50, p. 9574–9579, 2010.
- TREBBLE, MA; BISHNOI, PR. Development of a new four-parameter cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 35, n. 1-3, p. 1–18, 1987.
- ULUNGU, Ekunda Lukata; TEGHEM, Jacques. Multi-objective combinatorial optimization problems: A survey. *Journal of Multi-Criteria Decision Analysis*, Wiley Online Library, v. 3, n. 2, p. 83–104, 1994.
- VALDERRAMA, Jose O. The state of the cubic equations of state. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, 2003.
- VALVERDE, Abel; OSMIERI, Luigi; RECASENS, Francesc. Binary interaction parameters from reacting mixture data. supercritical biodiesel process with co2 as cosolvent. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 143, p. 107–119, 2019.

WICHTERLE, Ivan; KOBAYASHI, Riki. Vapor-liquid equilibrium of methane-ethane system at low temperatures and high pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 17, n. 1, p. 9–12, 1972.

WONG, David Shan Hill; SANDLER, Stanley I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 38, n. 5, p. 671–680, 1992.

XU, Xiaoxiao et al. Prediction of the binary interaction parameter of carbon dioxide/alkanes mixtures in the pseudocritical region. *ACS omega*, ACS Publications, v. 4, n. 8, p. 13279–13294, 2019.

ZEMANSKY, Mark Waldo; DITTMAN, Richard H. *Calor y termodinámica*. [S.l.]: Aguilar, 1979. v. 18.

ZILL, Dennis G; CULLEN, Michael R. *Equações diferenciais vol. 1*. [S.l.]: Pearson Makron Books, 2008.

ZITZLER, Eckart; DEB, Kalyanmoy; THIELE, Lothar. Comparison of multiobjective evolutionary algorithms: Empirical results. *Evolutionary computation*, MIT Press, v. 8, n. 2, p. 173–195, 2000.

APÊNDICE A – Algoritmo para resolução analítica da equação cúbica de estado em função de Z

Apresenta-se a seguir um algoritmo para implementação computacional baseado na fórmula de Cardano para resolução de equações cúbicas.

- i) Dado o polinômio cúbico com coeficientes reais $x^3 + ax^2 + bx + c = 0$ inicialmente, calcula-se os parâmetros $Q = \frac{a^2 - 3b}{9}$ e $R = \frac{2a^3 - 9ab + 27c}{54}$.
- ii) Se $R^2 < Q^3$, o polinômio terá três raízes reais sendo obtidas da seguinte forma:

$$\begin{cases} x_1 = -2\sqrt{Q}\cos\frac{\theta}{3} - \frac{a}{3} \\ x_2 = -2\sqrt{Q}\cos\frac{\theta+2\pi}{3} - \frac{a}{3} \\ x_3 = -2\sqrt{Q}\cos\frac{\theta-2\pi}{3} - \frac{a}{3} \end{cases}$$

onde

$$\theta = \arccos\left(\frac{R}{\sqrt{Q^3}}\right)$$

- iii) Se $R^2 > Q^3$ o polinômio possui somente uma raiz real e seus parâmetros A e B devem ser calculados da seguinte forma:

$$A = -\text{sign}(R) \left[|R| + \sqrt{R^2 - Q^3} \right]^{\frac{1}{3}}$$

e

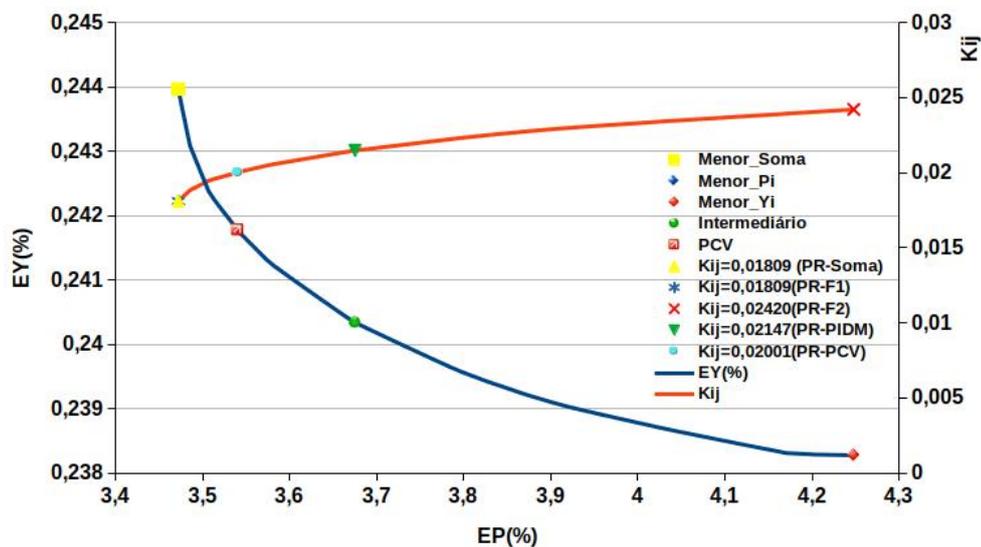
$$B = \begin{cases} \frac{Q}{A} & \text{se } A \neq 0 \\ 0 & \text{se } A = 0 \end{cases}$$

onde $\text{sign}(x)$ é a função que retorna o sinal de x e a sua única raiz real será dada por

$$x_1 = (A + B) - \frac{a}{3}$$

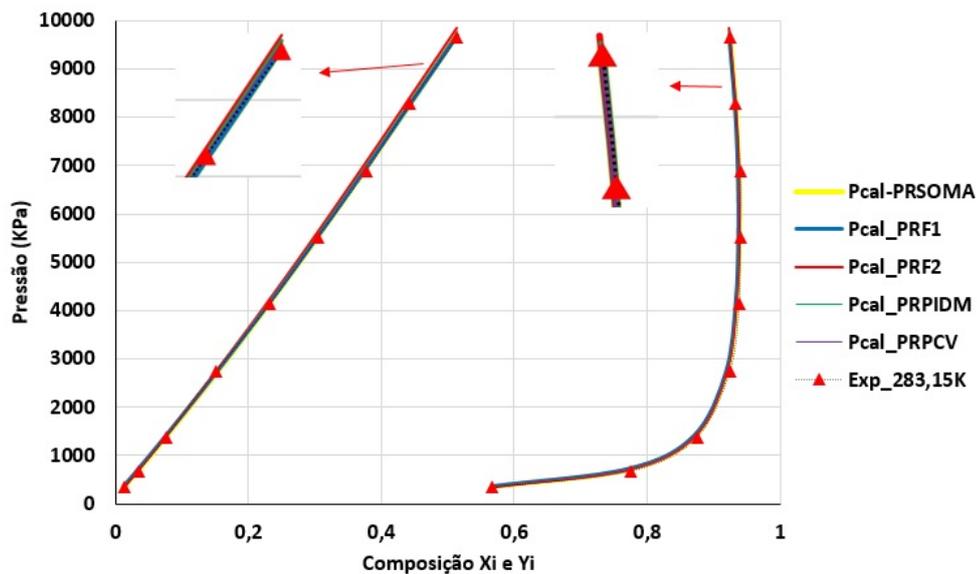
APÊNDICE B – Frente de Pareto de diferentes misturas

Figura 53 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Metano(CH_4) - Butano(C_4H_{10}).



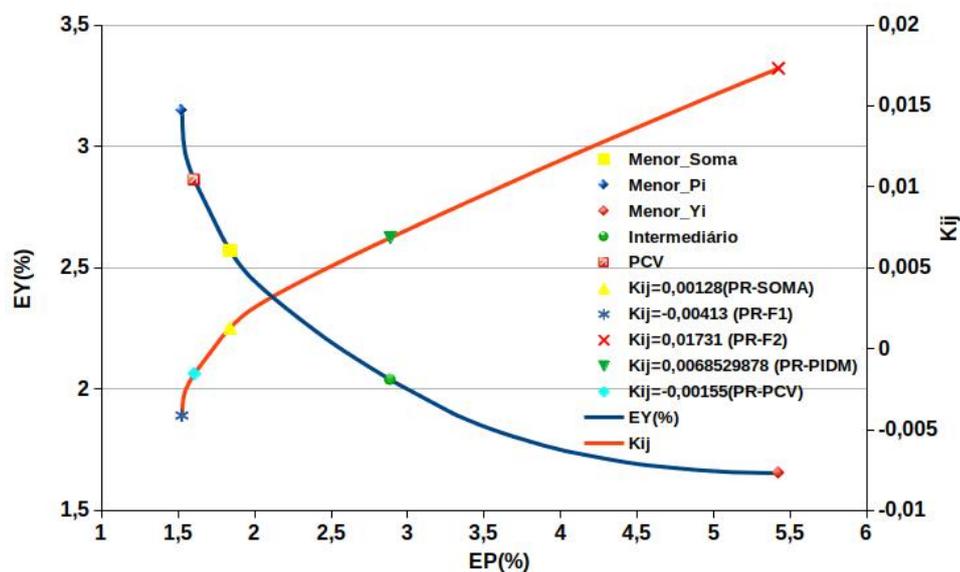
Fonte: O autor, 2022.

Figura 54 - Gráfico P_{xy} Metano(CH_4) - Butano(C_4H_{10}).



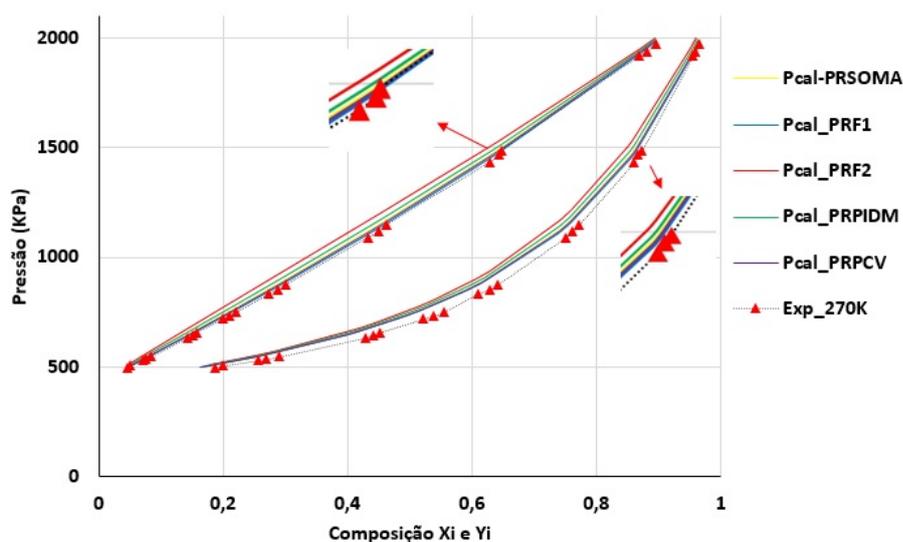
Fonte: O autor, 2022.

Figura 55 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Etano(C_2H_6) - Propano (C_3H_8).



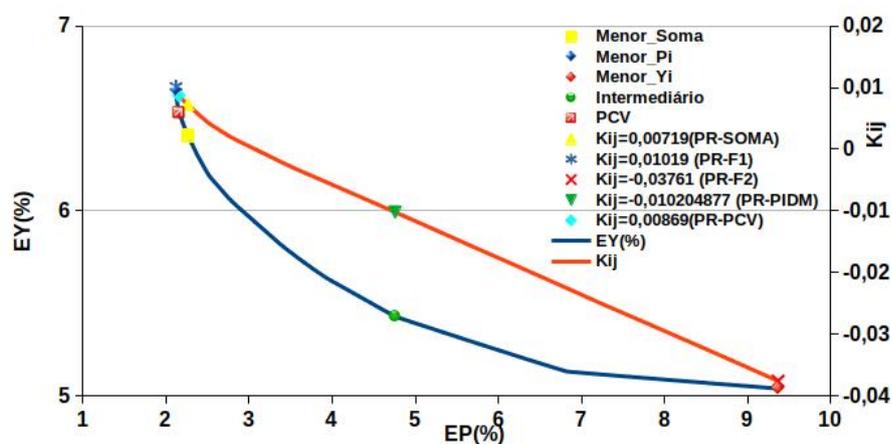
Fonte: O autor, 2022.

Figura 56 - Gráfico P_{xy} Etano(C_2H_6) - Propano (C_3H_8).



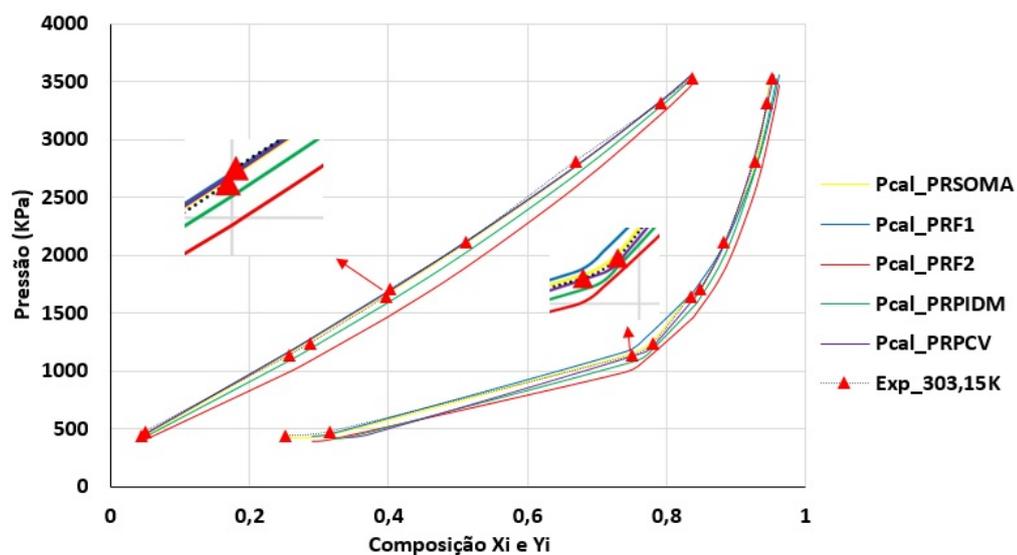
Fonte: O autor, 2022.

Figura 57 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Etano(C_2H_6) - Butano(C_4H_{10}).



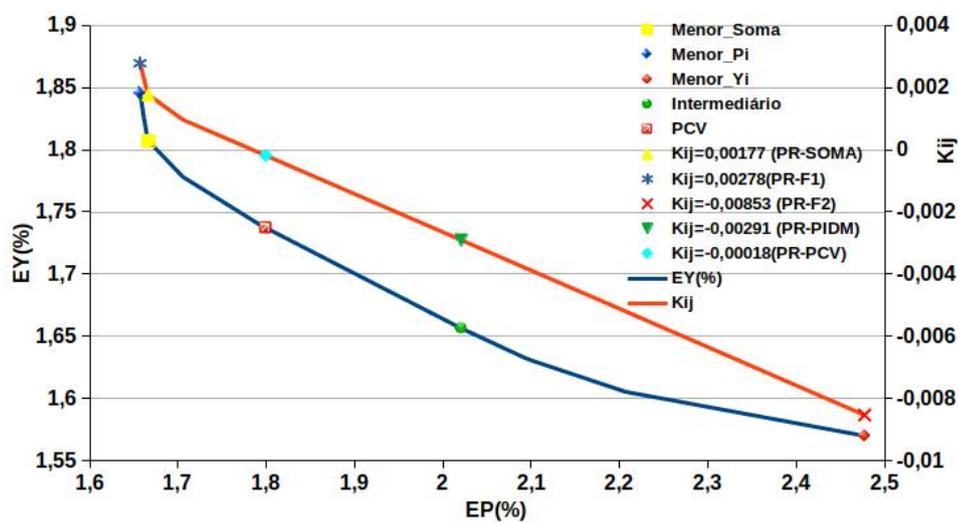
Fonte: O autor, 2022.

Figura 58 - Gráfico P_{xy} de Etano(C_2H_6) - Butano(C_4H_{10}).



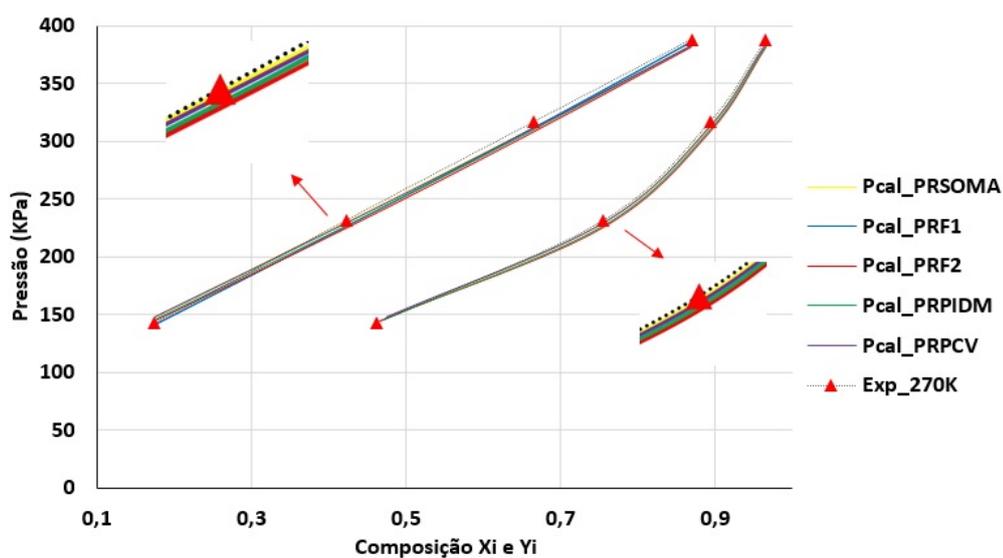
Fonte: O autor, 2022.

Figura 59 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Propano(C_3H_8) - Butano(C_4H_{10}).



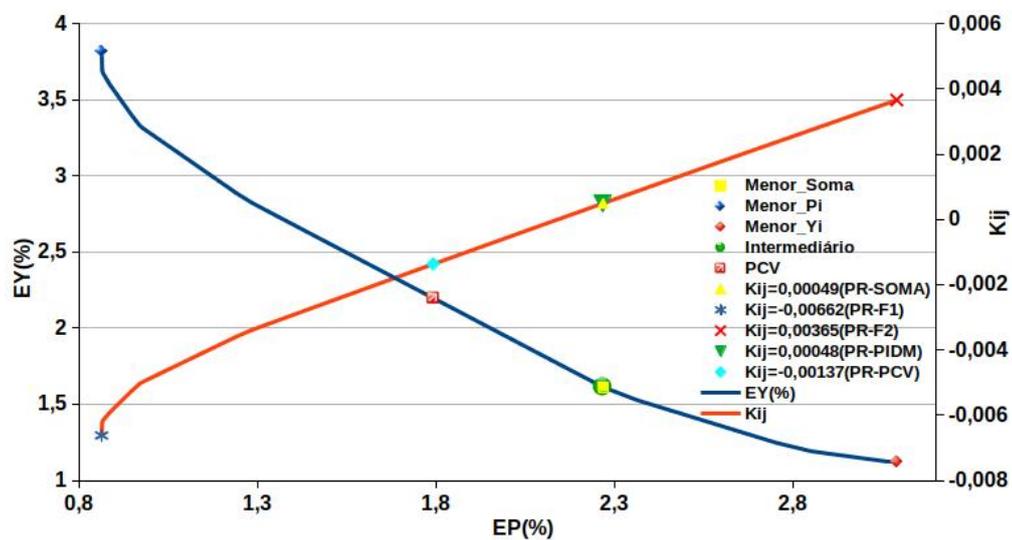
Fonte: O autor, 2022.

Figura 60 - Gráfico P_{xy} de Propano(C_3H_8) - Butano(C_4H_{10}).



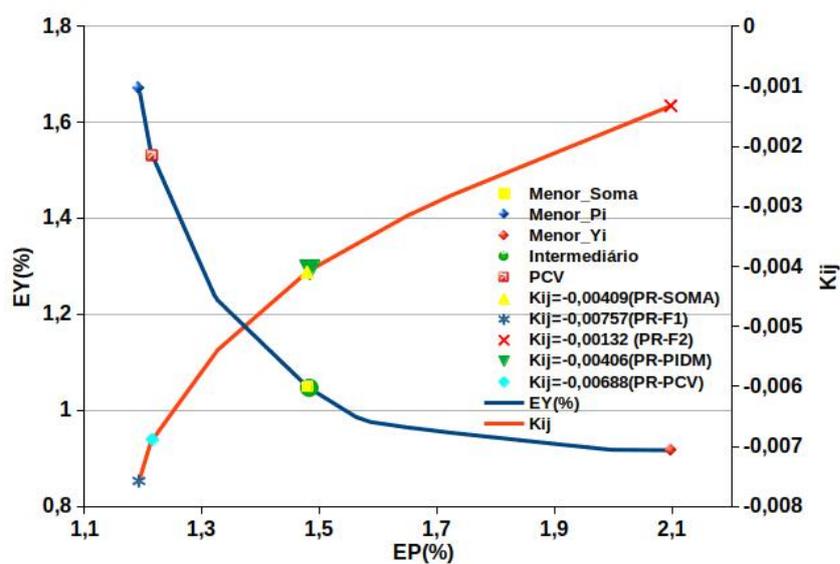
Fonte: O autor, 2022.

Figura 61 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Octano(C_8H_{18}) - Decano($C_{10}H_{22}$).



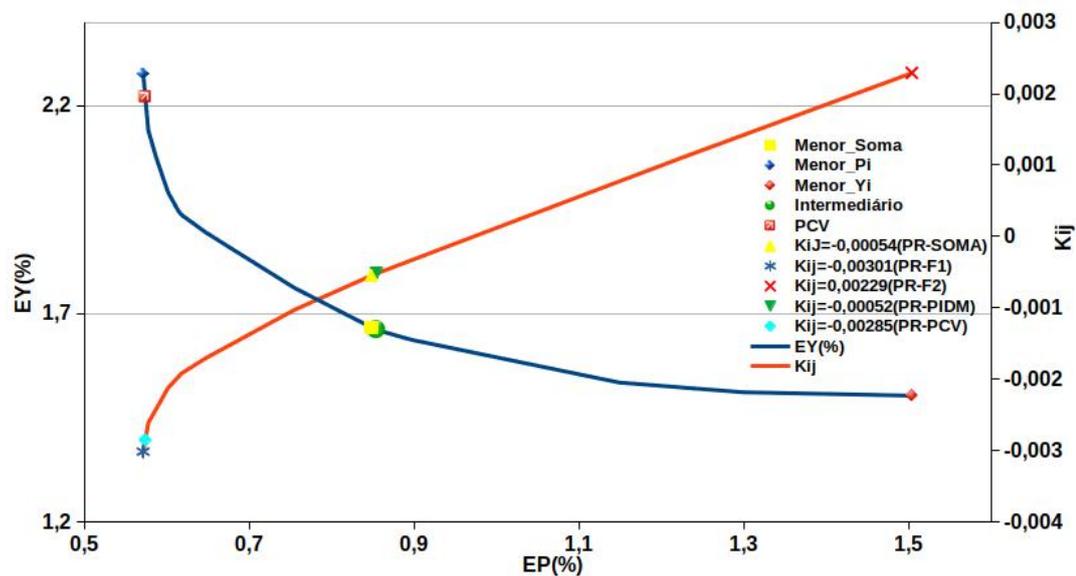
Fonte: O autor, 2022.

Figura 62 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Octano(C_8H_{18}) - Dodecano($C_{12}H_{26}$).



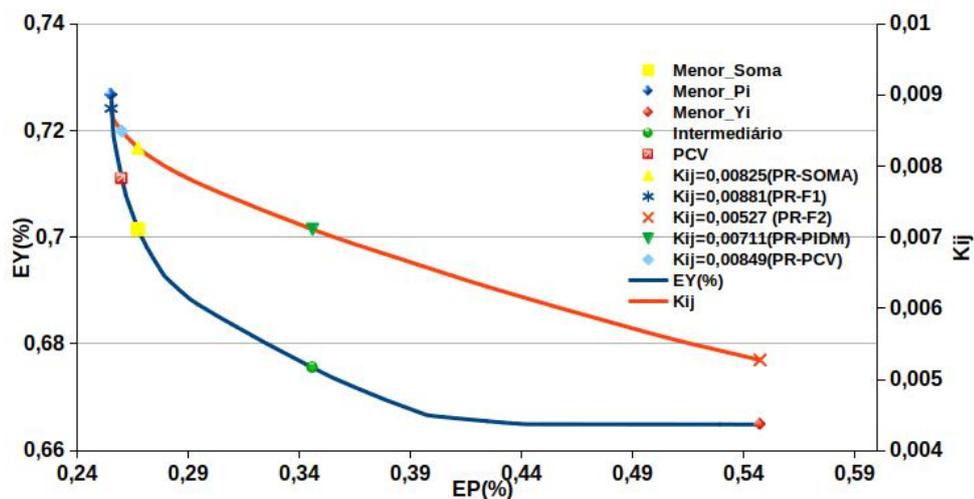
Fonte: O autor, 2022.

Figura 63 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Decano($C_{10}H_{22}$) - Dodecano($C_{12}H_{26}$).



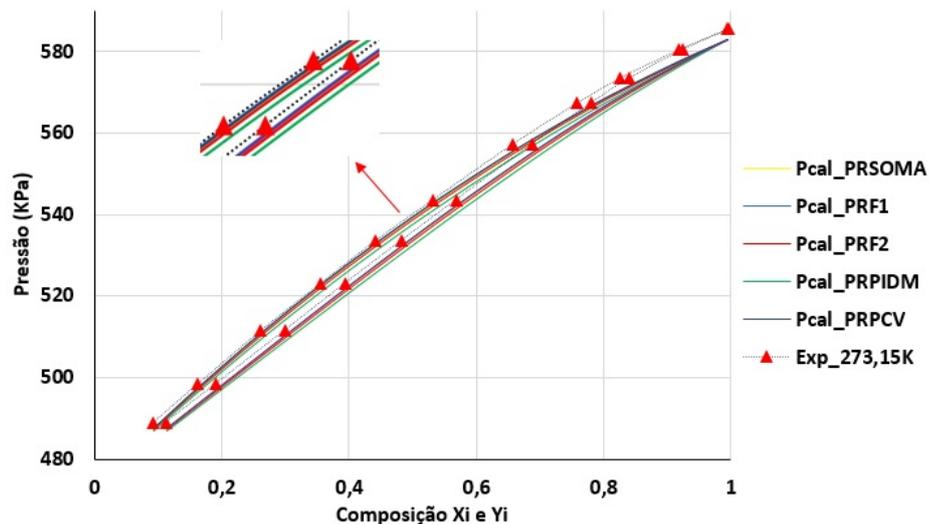
Fonte: O autor, 2022.

Figura 64 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Propileno(C_3H_6) - Propano(C_3H_8).



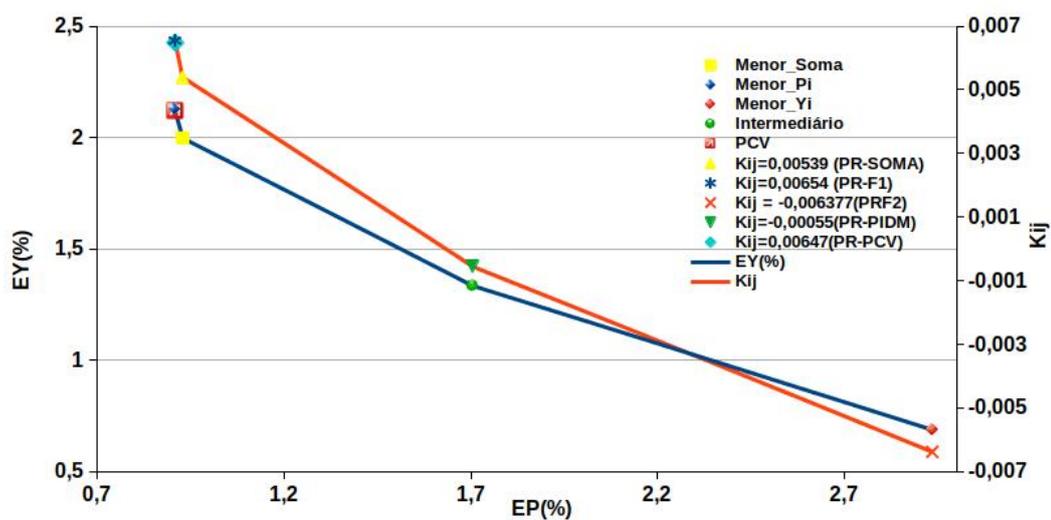
Fonte: O autor, 2022.

Figura 65 - Gráfico P_{xy} de Propileno(C_3H_6) - Propano(C_3H_8).



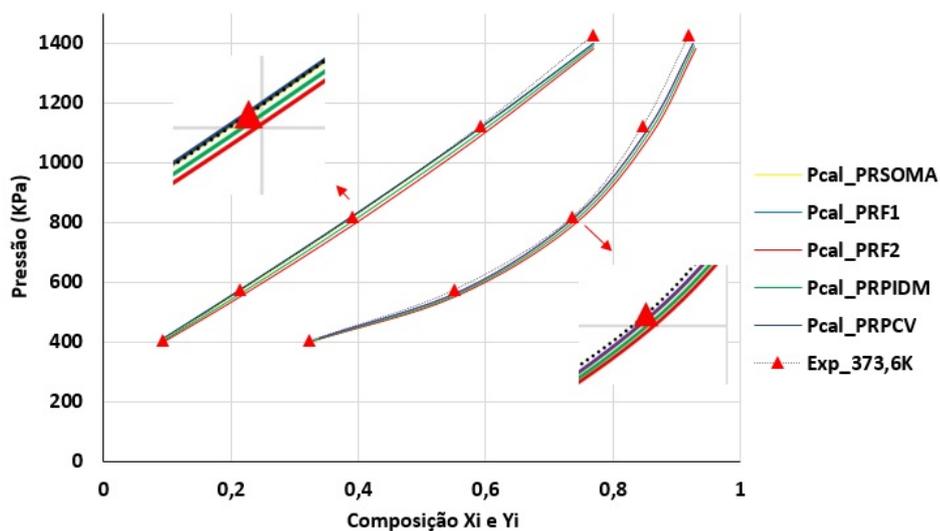
Fonte: O autor, 2022.

Figura 66 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de 1Buteno(C_4H_8) - 1Hexeno(C_6H_{12}).



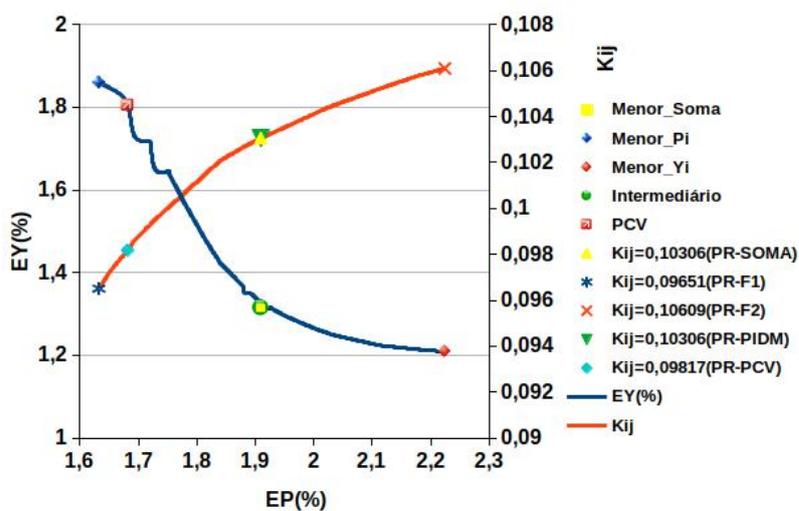
Fonte: O autor, 2022.

Figura 67 - Gráfico P_{xy} de 1Buteno(C_4H_8) - 1Hexeno(C_6H_{12}).



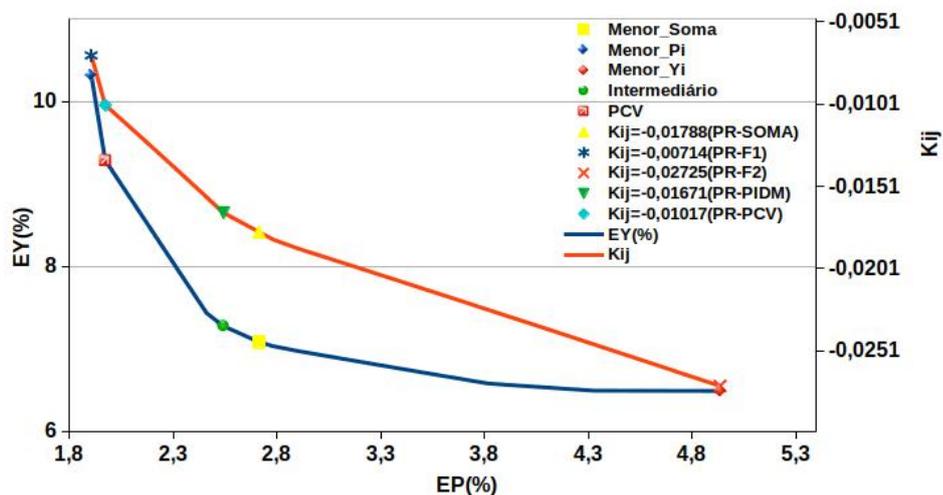
Fonte: O autor, 2022.

Figura 68 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Metano(CH_4) - DióxidoCarbono(CO_2).



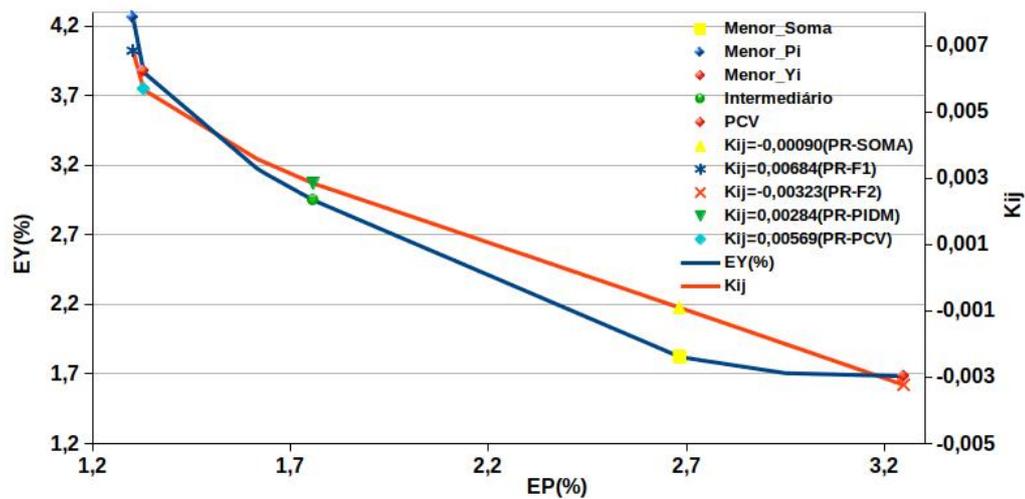
Fonte: O autor, 2022.

Figura 69 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Nonano(C_9H_{20}) - Ciclohexano(C_6H_{12}).



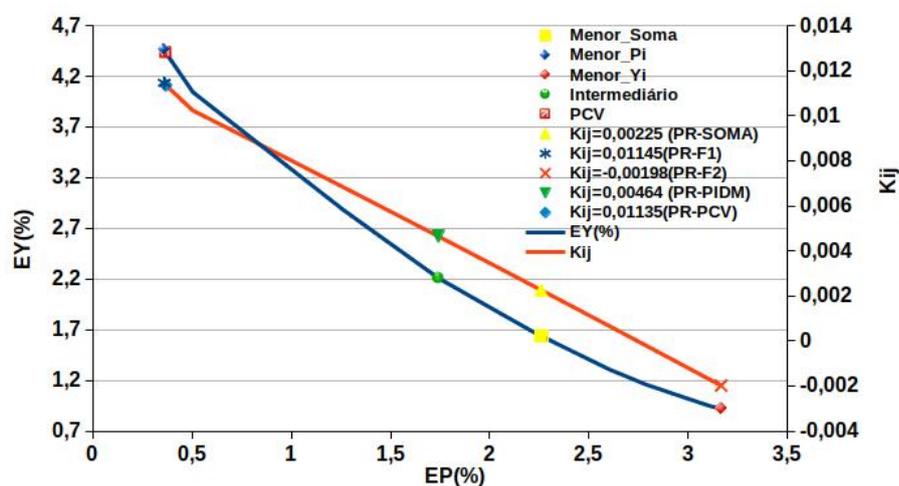
Fonte: O autor, 2022.

Figura 70 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Nonano(C_9H_{20}) - Tolueno(C_7H_8).



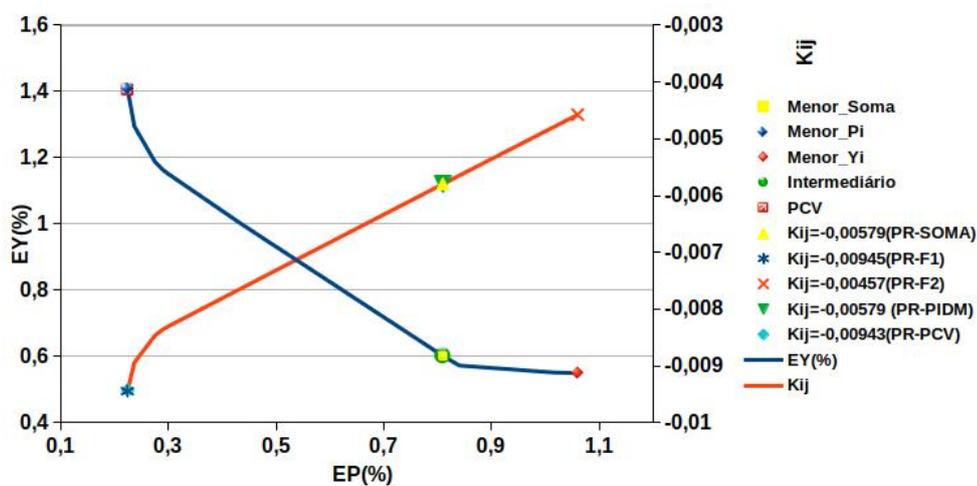
Fonte: O autor, 2022.

Figura 71 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Nonano(C_9H_{20}) - mXileno(C_8H_{10}).



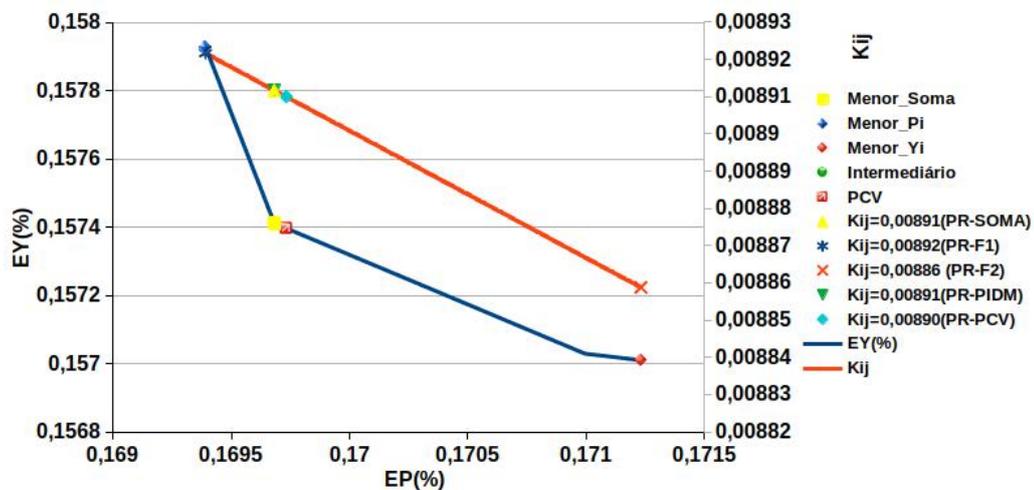
Fonte: O autor, 2022.

Figura 72 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Nonano(C_9H_{20}) - pXileno(C_8H_{10}).



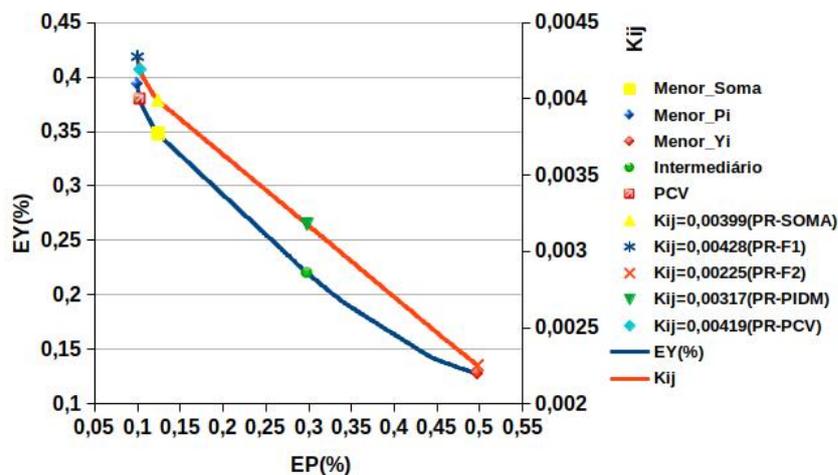
Fonte: O autor, 2022.

Figura 73 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Heptano(C_7H_{16}) - oXileno(C_8H_{10}).



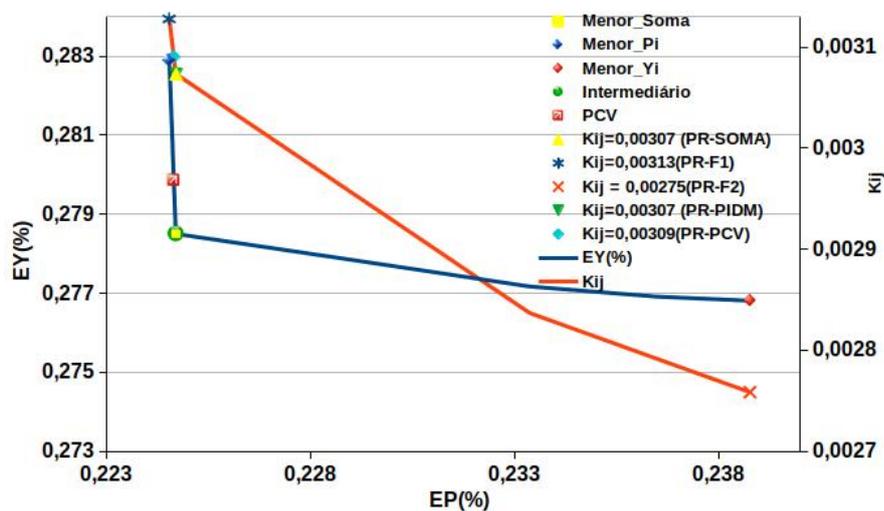
Fonte: O autor, 2022.

Figura 74 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Heptano(C_7H_{16}) - mXileno(C_8H_{10}).



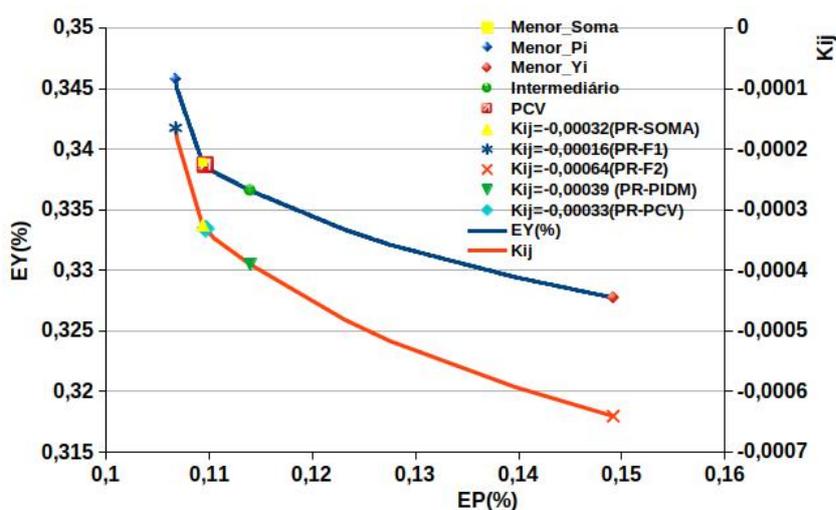
Fonte: O autor, 2022.

Figura 75 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Heptano(C_7H_{16}) - pXileno(C_8H_{10}).



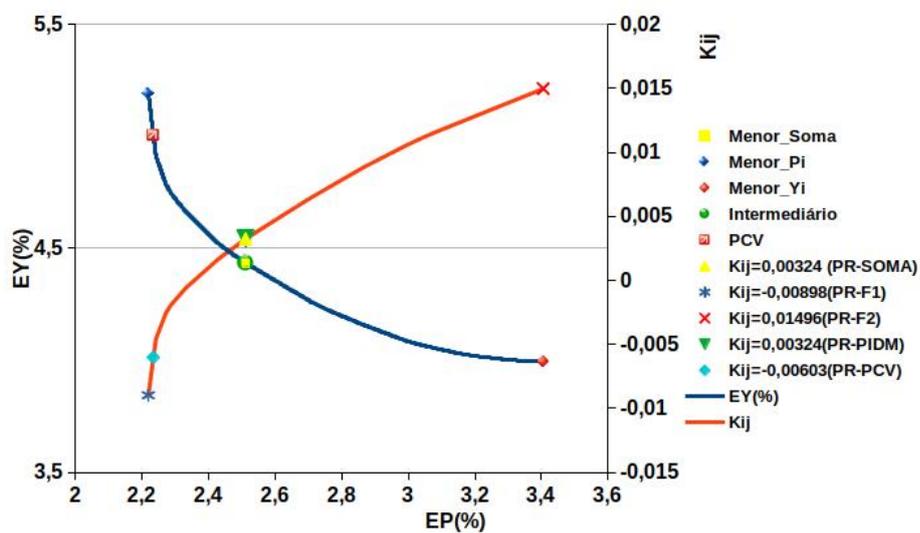
Fonte: O autor, 2022.

Figura 76 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Heptano(C_7H_{16}) - Etilbenzeno(C_8H_{10}).



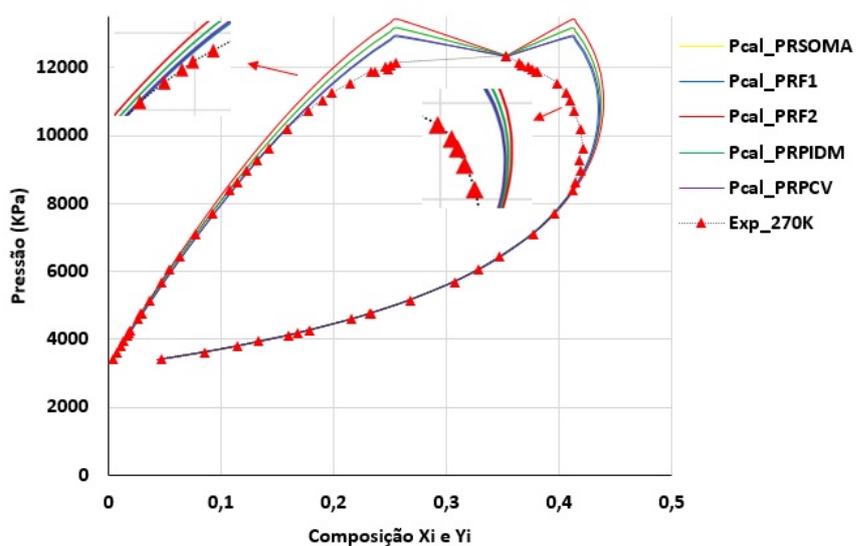
Fonte: O autor, 2022.

Figura 77 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Nitrogênio(N_2) - DióxidoCarbono(CO_2).



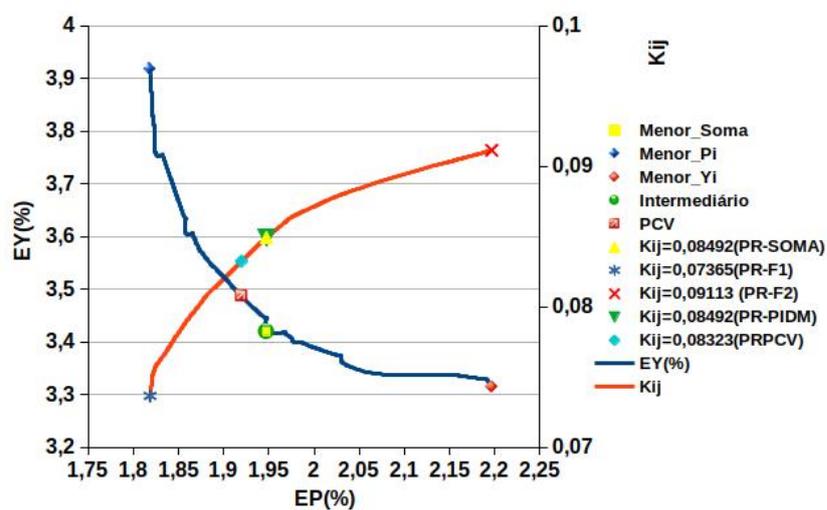
Fonte: O autor, 2022.

Figura 78 - Gráfico P_{xy} de Nitrogênio(N_2) - DióxidoCarbono(CO_2).



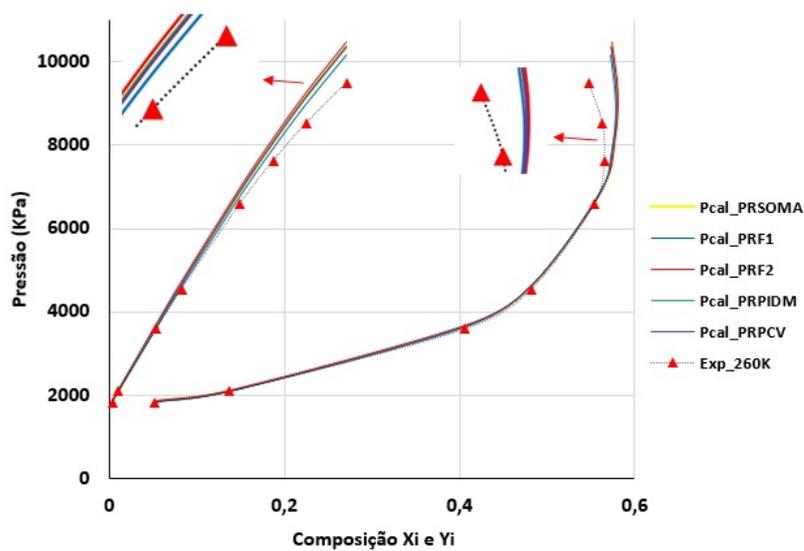
Fonte: O autor, 2022.

Figura 79 - Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de Nitrogênio(N_2) - Etano(C_2H_6).



Fonte: O autor, 2022.

Figura 80 - Gráfico P_{xy} de Nitrogênio(N_2) - Etano(C_2H_6).



Fonte: O autor, 2022.

APÊNDICE C – Trabalhos gerados a partir da tese

SOUSA, SÉRGIO SILVA DE; MOTA, BRENO T. S.; OLIVEIRA, LUIZ NÉLIO H. G. . Análise estatística da influência do parâmetro de interação binária K_{ij} nas equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng Robinson aplicadas a mistura de CO_2 e C_5H_{12} . In: CNMAC 2021 XL Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional, 2021, São Carlos/SP, 2021. v. 8.

SOUSA, S. S.; MOTA, B. T. S.; SILVA, N. C.; COSTA, J. I.; OLIVEIRA, L. N. H. G. O USO DAS EQUAÇÕES DE ESTADO (EDE) NO CÁLCULO DO VOLUME MOLAR DA FASE LÍQUIDA E VAPOR DO ETILENO. In: XXIII Encontro Nacional de Modelagem Computacional e XI Encontro de Ciência e Tecnologias de Materiais, 2020, Palmas-TO. Anais do XXIII Encontro Nacional de Modelagem Computacional e XI Encontro de Ciência e Tecnologias de Materiais. Palmas - TO: Editora ESMAT, 2020. v. 1. p. 992-998.

SOUSA, S. S. Estimção do Parâmetro K_{ij} de regras de misturas multicomponentes via otimização multiobjetivo, através da equação de Peng-Robinson. 2021. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).

MOTA, BRENO TIAGO DE SOUZA; **SOUSA, SÉRGIO SILVA DE;** BLASS, LEANDRO; SILVA, NARCISA CORRÊA DA; Linkin M: software para o ensino de sistemas lineares. In: CNMAC 2021 XL Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional, 2021, São Carlos/SP. v. 8.

SILVA, NARCISA CORRÊA DA; OLIVEIRA, LUIZ NÉLIO HENDERSON GUEDES DE; SILVA, ADRIANA DA ROCHA; COSTA, JANAÍNA IMBIRIBA DA; **SOUSA, SÉRGIO SILVA DE;** SOUZA MOTA, BRENO TIAGO DE; Simulação do escoamento de películas finas aderidas a superfícies sólida. In: CNMAC 2021 XL Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional, 2021, São Carlos/SP, 2021. v. 8.

MOTA, BRENO TIAGO DE SOUZA; FERREIRA, GILZA SANTOS SIMÃO; OLIVEIRA, LUIZ NELIO HENDERSON GUEDES DE; **SOUSA, SÉRGIO SILVA DE;** BLASS, LEANDRO . Utilização de coordenadas generalizadas para solução da equação de convecção-difusão em domínio anelar. In: CNMAC 2021 XL Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional, 2021, São Carlos/SP, 2021. v. 8.

COSTA, JANAÍNA I. DA; RÊGO, MARRONI DE SÁ; OLIVEIRA, LUIZ N. H. G. DE; SILVA, ADRIANA DA ROCHA; SILVA, NARCISA C. DA; **SOUSA, SÉRGIO S. DE** . Resolução de sistemas não lineares restritos utilizando a Inicialização Global Topográfica. In: CNMAC 2021 XL Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional, 2021, São Carlos/SP, 2021. v. 8.