



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

Géssica Ramos da Silva

**Estimação de parâmetros para uma equação cúbica de estado
generalizada via otimização multiobjetivo**

Nova Friburgo

2022

Géssica Ramos da Silva

**Estimação de parâmetros para uma equação cúbica de estado generalizada
via otimização multiobjetivo**



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

Orientador: Prof. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira, D.Sc.

Nova Friburgo

2022

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

S584 Silva, Géssica Ramos da
Estimação de parâmetros para uma equação cúbica de estado
generalizada via otimização multiobjetivo / Géssica Ramos da Silva.
- 2022.
132 f. : il.

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

1. Estimação de parâmetro - Termodinâmica– Teses. 2.
Modelos matemáticos – Teses. 3. Métodos de simulação – Teses. I.
Oliveira, Luiz Nélio Henderson Guedes de. II.. Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 519.233.2:536.7

Bibliotecária Pâmela Lisboa CRB7/ 5965

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta Tese,
desde que citada a fonte.

Géssica Ramos da Silva
Assinatura

30 / 11 / 2022
Data

Géssica Ramos da Silva

**Estimação de parâmetros para uma equação cúbica de estado generalizada via
otimização multiobjetivo**

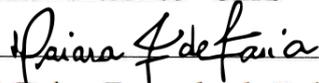
Tese apresentada, como requisito parcial para
obtenção do título de Doutora, ao Programa de
Pós-Graduação em Modelagem Computacional,
do Instituto Politécnico, da Universidade do
Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 24 de Outubro de 2022.

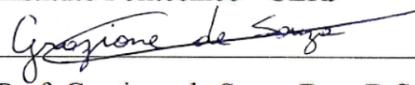
Banca examinadora:


Prof. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira, D.Sc. (Orientador)

Instituto Politécnico - UERJ


Prof.ª Daiara Fernandes de Faria, D.Sc.

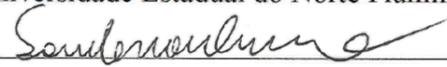
Instituto Politécnico - UERJ


Prof. Grazione de Souza Boy, D.Sc.

Instituto Politécnico - UERJ


Prof. Adolfo Puime Pires, D.Sc.

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro


Prof. Sanderson Lincoln Gonzaga de Oliveira, D.Sc.

Universidade Federal de São Paulo

Nova Friburgo

2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos grandes amores da minha vida: meu querido Bobby, *in memoriam*; minha amada mãe, Elza Ramos da Silva, *in memoriam*; meu amado marido, e também melhor amigo, Maicon de Paiva Torres.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de alcançar mais um objetivo em minha vida, me dando saúde, sabedoria e resiliência para enfrentar os obstáculos pelo caminho.

Ao meu querido Bobby, *in memoriam*, pelos incontáveis momentos de alegria e companheirismo que vivemos juntos.

À minha amada mãe, Elza Ramos da Silva, *in memoriam*, por sempre ter acreditado no meu potencial e na minha capacidade de superar limites.

Ao meu amado marido, e também melhor amigo, Maicon de Paiva Torres, por todo carinho e apoio que me foram dedicados desde o dia em que nos conhecemos.

Ao meu orientador, Professor Dr. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira, pela confiança na minha capacidade de desenvolver este trabalho e, principalmente, pela sua atenção e disponibilidade, sempre me acompanhando no andamento do curso e da Tese de Doutorado. Durante esse período de, aproximadamente, três anos, ele se tornou para mim um exemplo de profissional dedicado e um grande amigo.

A todos os envolvidos na troca de conhecimentos que possibilitaram o amadurecimento dos tópicos desta Tese de Doutorado: Acir, Maicon, Tânia e os membros avaliadores da Banca de Defesa de Tese de Doutorado (Prof.^a Daiara e Profs. Adolfo, Grazione, Joaquim, Luiz Alberto e Sanderson).

Aos meus colegas do Laboratório de Matemática Aplicada e Computação Científica do IPRJ, pelo ambiente acolhedor e cooperativo do grupo de pesquisa.

A todos os funcionários do IPRJ, por terem me proporcionado um ambiente agradável desde o período da Graduação em Engenharia Mecânica. O carinho e o respeito mútuo adquiridos ao longo desses anos ultrapassam a relação institucional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você estará
fazendo o impossível.
São Francisco de Assis

RESUMO

SILVA, Géssica Ramos da. *Estimação de parâmetros para uma equação cúbica de estado generalizada via otimização multiobjetivo*. 2022. 132 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2022.

Para muitas aplicações da engenharia, especialmente na simulação de problemas de equilíbrio de fases, propriedades termodinâmicas podem ser estimadas de maneira acurada em situações em que não há dados experimentais disponíveis através de uma equação de estado. A capacidade preditiva de uma equação de estado é diretamente relacionada à utilização de métodos adequados e eficientes na estimação dos parâmetros do modelo. Desde o surgimento do modelo de van der Waals, várias equações de estado vêm sendo propostas para representar o comportamento PVT de compostos puros e misturas, como é o caso da GEOS3C, que é uma nova forma de equação cúbica de estado generalizada que utiliza uma função de temperatura dependente de três parâmetros ajustáveis. Recentemente, a otimização multiobjetivo começou a ser aplicada em diversos problemas da Engenharia Química. Esse método tem como principal vantagem fornecer um conjunto de soluções que mostram o conflito existente na tentativa de minimizar simultaneamente as propriedades de interesse em um problema de otimização. Nesse contexto, uma versão modificada do algoritmo do PSO multiobjetivo, que baseia-se no Princípio da Dominância de Pareto, é empregado na estimação dos parâmetros da função de temperatura da equação de estado GEOS3C que levam aos menores desvios na predição da pressão de vapor e do volume de líquido saturado quando ajustados a dados experimentais sintéticos ou reais. Substâncias de diferentes famílias químicas são utilizadas para avaliar a metodologia proposta neste trabalho e comparações com dados experimentais disponíveis na literatura são realizadas, usando os parâmetros obtidos via otimização multiobjetivo para o cálculo de propriedades termodinâmicas de interesse na indústria e no meio acadêmico. Os resultados mostram que os novos valores obtidos para os parâmetros ajustáveis da equação de estado GEOS3C levam a uma melhoria na predição das propriedades testadas ou produzem resultados equivalentes aos dos artigos originais. Além disso, nas regiões viáveis das frentes de Pareto consideradas, é possível observar uma correlação entre os parâmetros da função de temperatura da equação de estado GEOS3C. Finalmente, mostra-se que com a otimização multiobjetivo é possível incorporar facilmente outras propriedades termodinâmicas no problema de otimização, resultando em modelos que possibilitam uma melhoria na predição das propriedades avaliadas com uma pequena deterioração na qualidade das que são costumeiramente empregadas nessas aplicações.

Palavras-chave: Equações de estado. Estimação de parâmetros. Otimização multiobjetivo. Propriedades termodinâmicas.

ABSTRACT

SILVA, Gessica Ramos da. *Parameter estimation for a generalized cubic equation of state through multiobjective optimization*. 2022. 132 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2022.

For many engineering applications, especially in the simulation of phase equilibrium problems, thermodynamic properties can be estimated accurately in situations where there is no available experimental data through an equation of state. The predictive capacity of an equation of state is directly related to the use of adequate and efficient methods to estimate the model parameters. Since the emergence of the van der Waals model, several equations of state have been proposed to represent the PVT behavior of pure compounds and mixtures, as is the case of GEOS3C, which is a new form of generalized cubic equation of state that uses a temperature function dependent on three adjustable parameters. Recently, multiobjective optimization has started to be applied to several problems in Chemical Engineering. This method has the main advantage of providing a set of solutions that show the existing conflict in the attempt to simultaneously minimize the properties of interest in an optimization problem. In this context, a modified version of the multiobjective PSO algorithm, which is based on the Pareto Dominance Principle, is used to estimate the parameters of the temperature function of the GEOS3C equation of state that lead to the smallest deviations in the prediction of the vapor pressure and the saturated liquid volume when adjusted to synthetic or real experimental data. Substances from different chemical families are used to evaluate the methodology proposed in this work and comparisons with experimental data available in the literature are performed, using the parameters obtained via multiobjective optimization to calculate thermodynamic properties of interest in industry and academia. The results show that the new values obtained for the adjustable parameters of the GEOS3C equation of state lead to an improvement in the prediction of the tested properties or produce equivalent results to those of the original articles. Furthermore, in the considered viable regions of the Pareto fronts, it is possible to observe a correlation among the parameters of the temperature function of the GEOS3C equation of state. Finally, it is shown that with multiobjective optimization it is possible to easily incorporate other thermodynamic properties in the optimization problem, resulting in models that allow an improvement in the prediction of the evaluated properties with a small deterioration in the quality of those that are usually used in these applications.

Keywords: Equations of state. Parameters estimation. Multiobjective optimization.
Thermodynamic properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma simplificado do cálculo iterativo da pressão de saturação a partir de uma EOS.	42
Figura 2 - Frente de Pareto para a acetona, com a identificação das seções usualmente encontradas em um MOP.	63
Figura 3 - Conjunto ótimo de Pareto para a acetona.	65
Figura 4 - Planificações do conjunto ótimo de Pareto para a acetona e o flúor. . .	66
Figura 5 - Aproximação linear entre C_2 e C_3 à direita do joelho de Pareto para o propileno, com os respectivos resíduos associados.	69
Figura 6 - Região viável, com o respectivo COP associado, e aproximações obtidas com as correlações entre os parâmetros da EOS GEOS3C para o propileno.	73
Figura 7 - DMA% de todos os pontos do COP para o dióxido de enxofre.	76
Figura 8 - Comportamento da pressão de saturação em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o argônio. . . .	79
Figura 9 - Comportamento do volume de líquido saturado em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o argônio. .	80
Figura 10 - Comportamento do volume de vapor saturado em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o etano. . .	82
Figura 11 - Comportamento da entalpia de vaporização em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o etano.	83
Figura 12 - Comportamento da entropia de vaporização em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o nitrogênio. . .	84
Figura 13 - Comportamento da energia interna de vaporização em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o nitrogênio.	85
Figura 14 - Comportamento da capacidade calorífica isobárica em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o dióxido de carbono.	87
Figura 15 - Comportamento da capacidade calorífica isocórica em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o dióxido de carbono.	88
Figura 16 - Frente de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: P_s , V_l e ΔH^{vap}	91
Figura 17 - Planificações da frente de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: P_s , V_l e ΔH^{vap}	92

Figura 18 - Conjunto ótimo de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: P_s , V_l e ΔH^{vap} .	93
Figura 19 - Planificações do conjunto ótimo de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: P_s , V_l e ΔH^{vap} .	94
Figura 20 - DMA% de todos os pontos da frente de Pareto para os quais $Y \leq 5\%$ para a água.	96
Figura 21 - Conjunto ótimo de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: P_s , V_l , V_v e ΔH^{vap} .	97
Figura 22 - Frentes de Pareto para a água, com um <i>zoom</i> na região do joelho de Pareto, considerando diferentes N_i .	115
Figura 23 - Frentes de Pareto para a água, com um <i>zoom</i> na região do joelho de Pareto, considerando diferentes k_{max} .	116
Figura 24 - Frentes de Pareto para a água, com um <i>zoom</i> na região do joelho de Pareto, considerando diferentes V_{REP} .	117
Figura 25 - Frentes de Pareto para o nitrogênio, com um <i>zoom</i> no extremo da região à direita do joelho de Pareto, considerando diferentes $x_{lim(C_3)}$.	118
Figura 26 - Variação da pressão de saturação em função da temperatura reduzida, com os respectivos erros associados, para diferentes N_p para o etileno.	120
Figura 27 - Variação do volume de líquido saturado em função da temperatura reduzida, com os respectivos erros associados, para diferentes N_p para o etileno.	121
Figura 28 - Frente de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: $(P_s + V_l)$, ΔH^{vap} e C_p^l .	127
Figura 29 - Planificações da frente de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: $(P_s + V_l)$, ΔH^{vap} e C_p^l .	128
Figura 30 - Conjunto ótimo de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: $(P_s + V_l)$, ΔH^{vap} e C_p^l .	129
Figura 31 - Planificações do conjunto ótimo de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: $(P_s + V_l)$, ΔH^{vap} e C_p^l .	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Substâncias analisadas no problema de otimização e DMA% relacionado aos dados experimentais sintéticos de pressão de vapor e de volume de líquido saturado.	40
Tabela 2 - Parâmetros adotados no MOPSOL.	61
Tabela 3 - Valores obtidos para os parâmetros da EOS GEOS3C nas regiões viáveis das frentes de Pareto para todas as substâncias testadas.	67
Tabela 4 - Relações lineares entre (C_1, C_2) e (C_2, C_3) à esquerda do joelho de Pareto.	71
Tabela 5 - Relações entre os parâmetros C_1, C_2 e C_3 à direita do joelho de Pareto.	72
Tabela 6 - Faixas de temperatura e número de pontos experimentais considerados no cálculo das propriedades termodinâmicas.	75
Tabela 7 - DMA% das propriedades termodinâmicas do MOP, do volume de vapor saturado e das propriedades de vaporização, considerando o ponto do joelho de Pareto e o de Geană e Feroiu.	78
Tabela 8 - DMA% das propriedades termodinâmicas dependentes da derivada segunda da função de temperatura considerando o ponto do joelho de Pareto e o de Geană e Feroiu.	89
Tabela 9 - DMA% das propriedades termodinâmicas do MOP e da entropia e da energia interna de vaporização considerando o ponto correspondente à menor soma das funções-objetivo para diferentes cenários de otimização.	98
Tabela 10 - Parâmetros associados ao ponto correspondente à menor soma das funções-objetivo para diferentes cenários de otimização.	99
Tabela 11 - DMA% das propriedades termodinâmicas dependentes da derivada segunda da função de temperatura considerando o ponto correspondente à menor soma das funções-objetivo para diferentes cenários de otimização.	101
Tabela 12 - Configuração inicial do MOPSOL para o ajuste de parâmetros do método.	115
Tabela 13 - C_1, C_2 e C_3 em função de diferentes N_p para o etileno, com os respectivos DMA% da P_s e do V_l associados.	119
Tabela 14 - DMA% da P_s e do V_l em função de diferentes N_p considerando o ponto do Joelho de Pareto.	122
Tabela 15 - DMA% das propriedades termodinâmicas do MOP, do volume de vapor saturado e das propriedades de vaporização, considerando os pontos extremos das regiões viáveis das frentes de Pareto.	124
Tabela 16 - DMA% das propriedades termodinâmicas dependentes da derivada segunda da função de temperatura considerando os pontos extremos das regiões viáveis das frentes de Pareto.	125

Tabela 17 - Valores obtidos para os parâmetros da EOS GEOS3C para a água considerando os pontos de mínimo para as diferentes funções-objetivo consideradas no MOP.	131
Tabela 18 - DMA% das propriedades termodinâmicas para a água considerando os pontos de mínimo para as diferentes funções-objetivo consideradas no MOP.	132

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2CLJQ	<i>Two-center Lennard-Jones plus point quadrupole</i>
CEOS	<i>Cubic equation(s) of state</i>
CFT	<i>Curve Fitting Tool</i>
COP	Conjunto(s) ótimo(s) de Pareto
DMA%	Desvio médio absoluto porcentual
EOS	<i>Equation(s) of state</i>
FO	Função(ões)-objetivo
FP	Frente(s) de Pareto
GEOS	<i>Generalized cubic equation of state</i>
GF	Geană e Feroiu
IDE	Ambiente de Desenvolvimento Integrado
MOP	<i>Multiobjective Optimization Problem</i>
MOPSO	<i>Multiobjective Particle Swarm Optimization</i>
MOPSOL	<i>Multiobjective Particle Swarm Optimization Light</i>
NRTL	<i>Non-random two-liquid</i>
PC-SAFT	<i>Perturbed-chain statistical associating fluid theory</i>
PCP-SAFT	<i>Perturbed-chain polar statistical associating fluid theory</i>
PR	Peng e Robinson
PSO	<i>Particle Swarm Optimization</i>
PVT	Pressão, volume e temperatura
RK	Redlich e Kwong
SAFT	<i>Statistical associating fluid theory</i>
SRK	Soave, Redlich e Kwong
VR Mie	<i>Variable range and Mie potential</i>
vdW	van der Waals
VLE	<i>Vapor Liquid Equilibrium</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

n	Número de mols
P	Pressão
V	Volume molar
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
b	Parâmetro característico de uma dada equação de estado, conhecido como co-volume
N_A	Número de Avogadro
a	Parâmetro característico de uma dada equação de estado, conhecido como termo atrativo
Y_c	Propriedade termodinâmica no ponto crítico
Z	Fator de compressibilidade
α	Função alfa de correção da temperatura
Y_r	Propriedade termodinâmica reduzida
$C_{1,2,3}$	Parâmetro ajustável de uma dada equação de estado
ω	Fator acêntrico
k_{ij}	Coefficiente de interação binário
t	Translação (ou correção) de volume
c	Parâmetro específico da equação de estado GEOS3C
d	Parâmetro específico da equação de estado GEOS3C
$\Omega_{a,b,c,d}$	Parâmetro específico da equação de estado GEOS3C
B	Parâmetro específico da equação de estado GEOS3C
γ_c	Parâmetro específico da equação de estado GEOS3C
C_v	Capacidade calorífica a volume constante (ou isocórica)
$\theta_{a,b,c,d}$	Variável utilizada para simplificar o polinômio cúbico em Z da equação de estado GEOS3C
F	Parâmetro específico da equação de estado de Patel-Teja
ζ_c	Parâmetro específico da equação de estado de Patel-Teja
f_i	Função(ões)-objetivo do problema de otimização
N_p	Número de pontos experimentais
Y_s	Propriedade termodinâmica de saturação
Y_l ou Y^l	Propriedade termodinâmica molar para o estado de líquido saturado
Y^{EXP}	Propriedade termodinâmica experimental a uma dada temperatura e/ou pressão
Y^{EOS}	Propriedade termodinâmica calculada pela EOS a uma dada temperatura e/ou pressão
$b_{1,2,3,4,5}$	Constante da correlação de Riedel

$c_{1,2,3,4}$	Constante da correlação de Rackett
Y_v ou Y^v	Propriedade termodinâmica molar para o estado de vapor saturado
φ	Coefficiente de fugacidade
f	Fugacidade
ϵ	Tolerância especificada no cálculo iterativo da pressão de vapor
$d_{1,2,3}$	Coefficiente da equação cúbica considerada no método de Cardano
J	Parâmetro específico do método de Cardano
L	Parâmetro específico do método de Cardano
$z_{1,2,3}$	Raiz do polinômio cúbico em Z da equação de estado GEOS3C do método de Cardano
ψ	Parâmetro específico do método de Cardano
A	Parâmetro específico do método de Cardano
G	Parâmetro específico do método de Cardano
$\beta_{1,2,3}$	Raiz do polinômio cúbico em Z da equação de estado GEOS3C do refinamento de Monroy-Loperena
x	Variável que representa o intervalo de busca do problema de otimização
Ω	Conjunto de restrições do problema de otimização multiobjetivo
h	Condição do conjunto de restrições do problema de otimização multiobjetivo
g	Condição do conjunto de restrições do problema de otimização multiobjetivo
x^*	Solução ótima de Pareto
u	Vetor utilizado para introduzir o conceito de dominância de Pareto
w	Vetor utilizado para introduzir o conceito de dominância de Pareto
x_i	Posição da i -ésima partícula do enxame do método PSO/MOPSO
v_i	Velocidade da i -ésima partícula do enxame do método PSO/MOPSO
k	Passo de tempo (ou iteração) do método PSO/MOPSO
p_i	Melhor posição obtida por uma dada partícula do enxame do método PSO/MOPSO
p_g	Melhor posição obtida por qualquer partícula do enxame do método PSO/MOPSO
w^*	Fator de inércia do cálculo da velocidade do método PSO/MOPSO
$r_{1,2}$	Número aleatório no intervalo $[0, 1]$ do cálculo da velocidade do método PSO/MOPSO
R_1	Fator de aprendizagem local do cálculo da velocidade do método PSO/MOPSO
R_2	Fator de aprendizagem global do cálculo da velocidade do método PSO/MOPSO
w_{min}	Peso de inércia mínimo do cálculo da velocidade do método MOPSO
w_{max}	Peso de inércia máximo do cálculo da velocidade do método MOPSO
q	Índice de modulação não-linear do cálculo da velocidade do método MOPSO

ΔY^R	Propriedade termodinâmica residual
H	Entalpia
ρ	Densidade molar
E	Parâmetro específico das funções residuais da equação de estado GEOS3C
S	Entropia
U	Energia interna
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante (ou isobárica)
Y^*	Propriedade termodinâmica que representa a contribuição do gás ideal
$a_{0,1,2,3,4}$	Variável da função de temperatura para o cálculo da capacidade calorífica isobárica do gás ideal
ΔY^{vap}	Propriedade termodinâmica de vaporização
N_i	Número total de partículas do enxame do método MOPSOL
V_{REP}	Tamanho do repositório do método MOPSOL
k_{max}	Número máximo de iterações do método MOPSOL
ε	Critério de dominância do método MOPSOL
N_{pg}	Número de iterações com o líder fixo do método MOPSOL
x_{lim}	Domínio do espaço paramétrico do método MOPSOL
R^2	Coefficiente de correlação múltipla
y	Parâmetro do cálculo do coeficiente de correlação múltipla
\hat{y}	Parâmetro do cálculo do coeficiente de correlação múltipla
\bar{y}	Parâmetro do cálculo do coeficiente de correlação múltipla
y_T	Variável utilizada para simplificar as expressões das derivadas da função de temperatura da equação de estado GEOS3C

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	18
1	EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO	24
1.1	Equação de estado de van der Waals (1873)	24
1.2	Equação de estado de Redlich e Kwong (1949)	26
1.3	Equação de estado de Soave (1972)	27
1.4	Equação de estado de Peng e Robinson (1976)	28
1.5	Evolução das equações cúbicas de estado nas décadas de 1980, 1990 e adiante	29
2	EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO GENERALIZADAS	31
2.1	Forma geral da EOS GEOS3C	32
2.2	Aspectos gerais da EOS GEOS3C	34
2.3	Polinômio cúbico em Z da EOS GEOS3C	34
3	ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DE EQUAÇÕES DE ES- TADO	36
3.1	Funções-objetivo	36
3.2	Geração de dados experimentais sintéticos	38
3.2.1	<u>Correlação de Riedel</u>	38
3.2.2	<u>Correlação de Rackett</u>	38
3.2.3	<u>Comparação com dados experimentais reais</u>	39
3.3	Cálculo iterativo da pressão de saturação	41
3.4	Obtenção das raízes do polinômio cúbico	41
3.4.1	<u>Método de Cardano</u>	43
3.4.2	<u>Refinamento de Monroy-Loperena</u>	45
4	OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVO	46
4.1	Terminologia de Pareto	46
4.2	<i>Particle Swarm Optimization</i>	48
4.2.1	<u>Evolução do PSO para problemas multiobjetivos</u>	50
4.3	Descrição do algoritmo do MOPSO <i>Light</i>	50
5	PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA EOS GEOS3C	53
5.1	Pressão de vapor	53
5.2	Volumes saturados	53
5.3	Propriedades residuais da EOS GEOS3C	54
5.3.1	<u>Entalpia</u>	54
5.3.2	<u>Entropia</u>	55
5.3.3	<u>Energia interna</u>	56
5.3.4	<u>Capacidade calorífica isocórica</u>	56

5.3.5	<u>Capacidade calorífica isobárica</u>	57
5.4	Propriedades de vaporização	58
5.5	Coefficiente de fugacidade	59
6	RESULTADOS NUMÉRICOS	60
6.1	Configurações adotadas nas simulações computacionais	60
6.2	Otimização de Pareto	62
6.3	Correlações entre os parâmetros da EOS GEOS3C	68
6.4	Obtenção de propriedades termodinâmicas	74
6.4.1	<u>Propriedades dependentes da derivada segunda da função alfa de correção da temperatura</u>	81
6.5	Acréscimo de outras propriedades termodinâmicas no MOP . . .	90
	CONCLUSÕES E DESDOBRAMENTOS	102
	REFERÊNCIAS	104
	APÊNDICE A – Outras expressões algébricas de interesse da EOS GEOS3C	111
	APÊNDICE B – Algumas considerações sobre o ajuste de parâmetros do método MOPSO <i>Light</i>	114
	APÊNDICE C – Análise do número de pontos experimentais das correlações de Riedel e de Rackett	119
	APÊNDICE D – Propriedades termodinâmicas calculadas nos extremos das frentes de Pareto	123
	APÊNDICE E – Acréscimo da capacidade calorífica isobárica da fase líquida no MOP: Um estudo de caso para a água	126

INTRODUÇÃO

Equações de estado (EOS - *Equation(s) of State*) são amplamente utilizadas para representar e prever propriedades termodinâmicas de compostos puros e misturas em muitas aplicações industriais. Engenheiros de processo, por exemplo, fazem uso de equações de estado como uma ferramenta para prever o equilíbrio de fases e as propriedades termofísicas de fluidos a fim de projetar equipamentos e processos. Dentre as inúmeras vantagens em se utilizar equações de estado para os cálculos envolvendo, por exemplo, equilíbrio de fases, podemos citar (WEI; SADUS, 2000): podem ser usadas sobre amplas faixas de temperatura e pressão; podem ser aplicadas a misturas de diversos componentes, variando desde gases leves a líquidos pesados; e podem ser utilizadas para cálculos de equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e supercríticos de fase fluida sem nenhuma dificuldade conceitual.

Desde o surgimento da equação de estado de van der Waals (vdW) (WAALS, 1873), diversos modelos, que variam de expressões simples (contendo dois ou três parâmetros) a formas complexas (contendo mais de cinquenta parâmetros), vêm sendo propostos. Apesar de as equações de estado com mais parâmetros serem utilizadas para a representação acurada de dados volumétricos, elas não costumam ser preferencialmente escolhidas para cálculos de equilíbrio de fases e em estudos de simulação de processos, devido ao alto custo computacional requerido e à dificuldade em se obter formas generalizadas para essas equações que se ajustem ao cálculo de misturas. Na grande maioria das situações, o uso de equações cúbicas de estado (CEOS - *Cubic Equation(s) of State*) garante satisfatoriamente o compromisso entre generalidade, simplicidade, acurácia e velocidade de computação, sendo capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de gases (PATEL; TEJA, 1982). Contudo, é importante ressaltar que quando lida-se com misturas, quanto maior o número de componentes, mais o desempenho das CEOS se aproxima ao das EOS complexas (MATHIAS; BENSON, 1986).

Geralmente, três categorias de EOS podem ser estabelecidas de acordo com seus fundamentos: empírica, teórica e semi-empírica (ou semi-teórica). Equações de estado empíricas precisam de uma grande quantidade de dados experimentais dos compostos puros e, usualmente, contêm muitos parâmetros ajustáveis, tendo aplicação restrita a um número muito limitado de substâncias (ou apenas um composto). Além disso, a falta de capacidade preditiva fora dos limites de temperatura e pressão onde foram desenvolvidas faz das EOS empíricas impraticáveis para fins gerais. Já as equações de estado teóricas são baseadas em termodinâmica estatística, segundo a qual elas podem representar tendências de propriedades corretamente mesmo longe da sua faixa de aplicação. Elas possuem poucos parâmetros e eles têm significado físico; contudo, exigem cálculos demorados e sofrem com as limitações das teorias existentes, tornando suas predições menos acuradas.

Finalmente, as equações de estado semi-empíricas combinam aspectos de equações teóricas e empíricas como, por exemplo: fornecem bons resultados para um grande número de compostos puros e apresentam previsões razoáveis além dos limites de temperatura e pressão dos dados experimentais utilizados no seu desenvolvimento. Devido a esses fatos, esse é o tipo mais utilizado de EOS na predição do equilíbrio de fases e propriedades termodinâmicas de fluidos (ABDOLLAHI-DEMNEH et al., 2010). As equações cúbicas de estado costumam ser de natureza semi-empírica.

Motivação

Conforme mencionado, equações cúbicas de estado se tornaram uma escolha comum para simulação de processos e otimização devido à sua capacidade de prever propriedades de fases líquidas e gasosas. Na termodinâmica clássica, por exemplo, é possível obter relações através das EOS para o cálculo da entalpia, entropia, fugacidade e outras propriedades termodinâmicas que podem ser relacionadas a variáveis operacionais de certos processos, como temperatura e pressão (GEANĂ; FERIOU, 2000b). Além do interesse que despertam por serem ferramentas de cálculo de outras propriedades, as EOS são convenientes na elaboração de *softwares* com fins comerciais e de pesquisa.

De modo geral, os parâmetros característicos de uma EOS explícita na pressão podem ser classificados em um dos seguintes grupos: (i) parâmetros constantes; (ii) parâmetros dependentes da temperatura; (iii) parâmetros que são funções de propriedades características de cada substância; e (iv) parâmetros que são funções da temperatura e de propriedades características de cada substância. Na maioria das equações de estado, tais parâmetros característicos são ajustados a dados de equilíbrio de fases, tendo por objetivo obter a melhor representação possível do equilíbrio líquido-vapor.

Para a maioria dos modelos termodinâmicos, as funções-objetivo são altamente não-lineares e não-convexas e isso faz com que seja necessário usar estratégias de otimização global na estimação de parâmetros (PUNNAPALA; VARGAS; ELKAMEL, 2013). Assim, como os parâmetros de uma equação de estado desempenham um papel fundamental na capacidade preditiva de tais ferramentas, é de suma importância que sejam utilizados métodos adequados e eficientes na estimação dos mesmos.

Breve contexto histórico

O método clássico de estimação de parâmetros de modelos termodinâmicos consiste em usar técnicas de otimização de objetivo único (mono-objetivo), em que os diferentes objetivos são ponderados e agrupados em uma única função-objetivo, que é então

minimizada e produz um único conjunto ótimo de parâmetros para o modelo. O desempenho de algoritmos genéticos, recozimento simulado (*simulated annealing*), otimização por enxame de partículas, busca harmônica, dentre outros, tem sido objeto de estudo na modelagem do equilíbrio de fases desde o início dos anos 2000, com publicações dedicadas à estimação de parâmetros empregando apenas uma função-objetivo na otimização (ALVAREZ et al., 2008; SRINIVAS; RANGAIAH, 2007; BOLLAS; BARTON; MITSOS, 2009; BONILLA-PETRICIOLET et al., 2007), com a prática usual de minimizar o erro entre dados experimentais e predições do modelo.

Encontrar um conjunto de parâmetros apropriado para uma dada EOS é, contudo, um problema de otimização com objetivos conflitantes. Recentemente, a otimização multiobjetivo (ou multi-critério) tem despertado o interesse da comunidade da Engenharia Química sendo aplicada a inúmeras áreas, tais como: design de processos, biotecnologia, refinamento de petróleo, indústria farmacêutica e polimerização. No campo da Termodinâmica, o uso da otimização multiobjetivo teve início com o trabalho de Punnapala, Vargas e Elkamel (2013), no qual os autores ilustraram um exemplo em que a fase líquida foi representada por um modelo de coeficiente de atividade, tendo por objetivo a predição simultânea do equilíbrio de fases e do calor de mistura (excesso de entalpia).

Além do trabalho de Punnapala, Vargas e Elkamel (2013), outras publicações no campo da estimação de parâmetros de modelos termodinâmicos através da abordagem multiobjetivo, merecem destaque:

- No trabalho de Stöbener et al. (2014), os autores conduziram a estimação dos parâmetros do modelo de Lennard-Jones para o argônio e o metano, incluindo seis diferentes funções-objetivo no problema de otimização, representando os desvios entre o modelo e as seguintes propriedades termodinâmicas: densidade de líquido saturado, pressão de saturação (ou de vapor), entalpia de vaporização, viscosidade dinâmica da fase líquida, condutividade térmica da fase líquida e tensão superficial;
- A abordagem de otimização multi-critério foi usada por Werth et al. (2015) na estimação dos parâmetros do modelo quadridimensional de Lennard-Jones (2CLJQ - *two-center* Lennard-Jones *plus point quadrupole*) para o dióxido de carbono, em termos de três funções-objetivo correspondentes às seguintes propriedades termodinâmicas: pressão de saturação, densidade de líquido saturado e tensão superficial;
- No trabalho de Stöbener et al. (2016), a otimização multiobjetivo foi mais uma vez aplicada na estimação dos parâmetros do modelo 2CLJQ. Nessa publicação, os autores consideraram dois cenários de otimização multi-critério – duas funções-objetivo (densidade de líquido saturado e pressão de saturação) e três funções-objetivo (densidade de líquido saturado, pressão de saturação e tensão superficial) – para dez fluidos reais. Como resultados relevantes, uma correlação linear entre dois dos qua-

tro parâmetros do modelo para todos os fluidos estudados foi apresentada, algo que não seria observável na otimização mono-objetivo.

O primeiro artigo em que a otimização multiobjetivo foi aplicada na estimação de parâmetros de equações de estado é o de Forte et al. (2018). Nesse trabalho, os autores utilizaram como exemplo a equação de estado PC-SAFT (*perturbed-chain statistical associating fluid theory*) na descrição das propriedades termodinâmicas da água, considerando duas funções-objetivo: densidade de líquido saturado e pressão de saturação. Ademais, os autores ressaltaram que a otimização multi-critério pode ser usada de forma benéfica para estimar parâmetros de equações de estado, produzindo modelos aprimorados quando comparados aos já disponíveis na literatura.

Menegazzo et al. (2019) estimaram os parâmetros de uma equação de estado associada, composta por uma parte física – baseada na EOS de Peng e Robinson – e uma parte calculada através da abordagem de associação linear, via otimização multiobjetivo, ajustando os resultados da EOS para dois conjuntos de dados experimentais independentes: pressão de saturação e volume de líquido saturado. Os autores focaram na modelagem de substâncias auto-associadas (álcoois).

A abordagem multi-critério também foi utilizada por Mota (2019) no estudo da equação de estado de Patel-Teja. Nesse trabalho, o autor estimou os parâmetros da EOS mencionada através do ajuste a dados experimentais sintéticos de pressão de vapor e de volume de líquido saturado, para 260 substâncias de famílias químicas distintas. Assim como no trabalho de Stöbener et al. (2016), o autor observou uma correlação linear entre os parâmetros do modelo para todos os fluidos testados.

Posteriormente, Galo (2020) avaliou a acurácia dos novos parâmetros propostos no trabalho de Mota (2019), para a EOS de Patel-Teja, com relação aos parâmetros disponíveis na literatura (PATEL; TEJA, 1982; FORERO; VELÁSQUEZ, 2010). A autora realizou o estudo de 22 substâncias puras, através do cálculo dos volumes de líquido e de vapor saturados, das propriedades de vaporização (entalpia, entropia e energia interna), das capacidades caloríficas a pressão e a volume constantes, da velocidade do som e do coeficiente de Joule-Thomson.

Forte et al. (2020) também aplicaram a otimização multi-critério na estimação dos parâmetros binários do modelo não-aleatório de dois líquidos (NRTL - *non-random two-liquid*). Nesse estudo, três misturas binárias dos componentes água, 2-propanol e 1-pentanol foram consideradas como exemplos, tendo como funções-objetivo a descrição do equilíbrio líquido-vapor, do equilíbrio líquido-líquido e do excesso de entalpia. Os autores destacaram a utilidade da otimização multi-critério na comparação de diferentes modelos ou de variantes de um mesmo modelo.

No trabalho de Rehner e Gross (2020), a teoria do gradiente de densidade preditiva foi usada na estimação dos parâmetros da equação de estado PCP-SAFT (*perturbed-chain polar statistical associating fluid theory*) via otimização multiobjetivo, tendo como

funções-objetivo a tensão superficial e as propriedades do equilíbrio de fases (pressão de saturação e densidade de líquido saturado). Esse método foi também utilizado para comparar quantitativamente diferentes modelos de associação para a água e álcoois.

Recentemente, Sousa (2022) estimou os parâmetros de interação binária vinculados à equação de estado de Peng-Robinson, utilizando a regra clássica de misturas de van der Waals, via otimização multiobjetivo. O autor realizou o ajuste do modelo a dados experimentais de pressão de saturação e de composição para 22 misturas não-polares.

E, finalmente, Graham et al. (2022) aplicaram a otimização multi-critério na estimação dos parâmetros da equação de estado SAFT-VR Mie (*statistical associating fluid theory of variable range and Mie potential*) para dois modelos moleculares distintos – esférico e não-esférico – para a água, considerando três funções-objetivo: densidade de líquido saturado, pressão de saturação e capacidade calorífica isobárica da fase líquida.

Objetivos

Esta Tese de Doutorado tem por objetivo geral estudar uma equação de estado generalizada pertencente à categoria das equações cúbicas de estado. Tal equação, proposta por Geană e Feroiu (2000a) e chamada por eles de GEOS3C (GEOS - *Generalized Cubic Equation of State*), possui três parâmetros ajustáveis na função de temperatura, normalmente estimados utilizando-se pontos específicos na curva de saturação ou otimização mono-objetivo.

A metodologia aqui adotada consiste na estimação dos parâmetros da função de temperatura da EOS GEOS3C através da utilização da otimização multiobjetivo, considerando três cenários distintos no problema de otimização, que representam os desvios entre os resultados da EOS e dados experimentais sintéticos e/ou disponíveis na literatura para as seguintes propriedades termodinâmicas: pressão de vapor, volume de líquido saturado, volume de vapor saturado e entalpia de vaporização.

Conforme será apresentado, tal metodologia tem a vantagem de mostrar o conflito existente na tentativa de minimizar as propriedades mencionadas simultaneamente, o que não ocorre na otimização mono-objetivo. Além disso, torna-se possível observar como os parâmetros do modelo se comportam em relação às propriedades de interesse utilizadas no problema de otimização, tendo em vista que se obtém como resultado mais de um conjunto ótimo de parâmetros para o modelo.

Com os novos valores obtidos para os parâmetros ajustáveis da EOS GEOS3C via otimização multiobjetivo, também são calculadas propriedades termodinâmicas comumente utilizadas na indústria e no meio acadêmico para compostos puros de diferentes famílias químicas, a fim de validar os resultados com dados experimentais disponíveis na literatura.

Convém destacar que não é do conhecimento da autora que existam trabalhos publicados utilizando o mesmo modelo e a abordagem aqui empregados.

Organização do trabalho

Esta Tese de Doutorado está dividida em sete capítulos: no Capítulo 1 é apresentado um breve contexto histórico do surgimento e da evolução das equações cúbicas de estado, desde o modelo de van der Waals até as propostas mais recentes nas décadas de 1980, 1990 e adiante; já o Capítulo 2 apresenta a formulação matemática e algumas características gerais do objeto de estudo deste trabalho – a equação de estado generalizada GEOS3C; o Capítulo 3 aborda como os parâmetros ajustáveis das EOS vêm sendo normalmente estimados nos artigos científicos e em quais fundamentações a metodologia aqui adotada foi baseada; o Capítulo 4 discorre sobre o método de otimização utilizado na resolução do problema de estimação de parâmetros e suas principais características; no Capítulo 5 são mostradas as fórmulas e as considerações feitas nos cálculos das propriedades termodinâmicas com a equação de estado GEOS3C; no Capítulo 6 são apresentados os resultados numéricos desta Tese de Doutorado, ou seja, os parâmetros obtidos para o modelo via otimização multiobjetivo, bem como a obtenção de propriedades termodinâmicas utilizando esses novos valores; finalmente, no Capítulo 7, têm-se as principais conclusões tiradas dos resultados numéricos obtidos, além de serem listadas algumas sugestões para trabalhos futuros, tendo em vista os estudos realizados no presente trabalho.

1 EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO

A equação de Clapeyron (1799-1864), também conhecida como equação de estado dos gases perfeitos, foi inicialmente proposta para descrever o comportamento de um gás ideal (ou perfeito), relacionando suas três variáveis – pressão, volume e temperatura – para qualquer quantidade n de matéria.

Um gás ideal pode ser visto como um conjunto de moléculas individuais que não exercem forças umas sobre as outras, exceto nas colisões elásticas, e que são tão pequenas que podem ser tratadas como se fossem pontos com massa e volume desprezíveis. Esse cenário só é adequado para descrever o comportamento de gases reais a pressões muito baixas.

A equação de estado para um mol de um gás ideal é dada por

$$PV = RT, \tag{1}$$

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

Na prática, a EOS dos gases perfeitos apresenta restrições para sistemas que não podem ser considerados ideais e, principalmente, prevê volume nulo para pressões muito altas (tendendo a infinito). Isso quer dizer que matéria (massa) desaparece a altas pressões, contrariando o princípio que estabelece a conservação de massa (TERRON, 2009).

1.1 Equação de estado de van der Waals (1873)

A fim de obter uma equação de estado mais realística, van der Waals propôs, em 1873, duas correções – uma que levava em conta os volumes finitos das moléculas e outra que contabilizava as forças de atração exercidas umas sobre as outras a distâncias suficientemente pequenas (BERBERAN-SANTOS; BODUNOV; POGLIANI, 2008):

1. Em cada mol de gás, há um volume, $V - b$, disponível para o movimento livre das moléculas que, de algum modo, é menor do que o volume total. O termo b , que representa as forças de repulsão entre as moléculas do gás, é o volume excluído de partículas por mol (normalmente chamado de co-volume);
2. Para contabilizar as forças de atração, van der Waals considerou que as moléculas na maior parte do gás são igualmente atraídas em todas as direções pelas moléculas vizinhas. Essas moléculas experimentam uma força interna líquida e, portanto,

desaceleram quando se deslocam na direção da parede do recipiente que contém o gás. Pela Teoria Cinética dos Gases, a pressão corresponde ao número de colisões por unidade de área a cada instante. Logo, essa força interna resulta em menos moléculas atingindo a parede e, portanto, a pressão observada em um gás real deve ser menor do que a pressão presente em um gás ideal. A redução na pressão é proporcional ao número de moléculas por volume, N_A/V (sendo N_A o número de Avogadro), na camada próxima à parede, e ao número de moléculas por volume na próxima camada: $\Delta P \propto (N_A/V)^2$ ou $P' = P + a/V^2$. O termo a , que representa as interações atrativas entre as moléculas, é o parâmetro de coesão (normalmente chamado de termo atrativo).

Levando ambas as correções em consideração, a forma geral da equação de estado de van der Waals é dada por

$$P = \frac{RT}{V - b_{vdW}} - \frac{a_{c_{vdW}}}{V^2}, \quad (2)$$

onde o subíndice vdW é utilizado para caracterizar os parâmetros da EOS vdW. Tal nomenclatura será utilizada ao longo do texto para caracterizar os parâmetros específicos de cada equação de estado.

Na Equação (2), os parâmetros $a_{c_{vdW}}$ e b_{vdW} podem ser obtidos pela análise da equação de vdW no ponto crítico, onde são válidas as seguintes relações (ROWLINSON, 1972):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3)$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad (4)$$

pois a curva PV (pressão *versus* volume) possui aí um ponto de inflexão. Logo (TERRON, 2009),

$$a_{c_{vdW}} = 0,421875 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (5)$$

e

$$b_{vdW} = 0,125 \frac{RT_c}{P_c}, \quad (6)$$

onde o subíndice c presente nas equações anteriores representa as propriedades de uma dada substância no ponto crítico.

Apesar da equação de estado de vdW descrever qualitativamente as fases líquida e de vapor e a transição de fases, ela raramente é suficientemente acurada para os cálculos envolvendo propriedades críticas e do equilíbrio de fases. Além disso, uma das limitações da EOS vdW (e da maioria das EOS dela derivadas) está na previsão de um valor constante para o fator de compressibilidade crítico ($Z_c = 0,375$ para a EOS vdW), o qual é bem diferente dos valores experimentais.

1.2 Equação de estado de Redlich e Kwong (1949)

No início da década de 1940, a atenção de pesquisadores e usuários ficou dividida entre as CEOS e a equação de Benedict, Webb e Rubin (1940). No entanto, no fim da mesma década, foi proposta uma modificação por Redlich e Kwong (1949) que, oferecendo resultados muito satisfatórios, trouxe de volta o interesse no estudo e uso das equações cúbicas de estado.

Um dos modelos mais importantes de modificação da equação de estado de vdW é, talvez, a equação de Redlich e Kwong (RK) (REDLICH; KWONG, 1949). Ela retém parte da equação original de vdW, propõe uma alteração na função do volume da componente atrativa da pressão e acrescenta uma dependência de temperatura no termo atrativo. Sua forma é dada por

$$P = \frac{RT}{V - b_{RK}} - \frac{a_{RK}(T_r)}{V(V + b)}, \quad (7)$$

onde $a_{RK}(T_r) = a_{cRK} \alpha_{RK}(T_r)$, $\alpha_{RK}(T_r) = \frac{1}{T_r^{0,5}}$ e T_r é a temperatura reduzida $\left(T_r = \frac{T}{T_c}\right)$.

O termo a_{cRK} é válido somente no ponto crítico (como na EOS vdW). Já o termo $\alpha_{RK}(T_r)$, conhecido como função alfa de correção da temperatura, é o ajuste que leva em conta efeitos da temperatura no parâmetro a .

Para substâncias puras, os parâmetros a_{cRK} e b_{RK} da Equação (7) são normalmente

expressos por (TERRON, 2009)

$$a_{c_{RK}} = 0,427480 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (8)$$

e

$$b_{RK} = 0,086640 \frac{RT_c}{P_c}. \quad (9)$$

A necessidade da inclusão de efeitos de temperatura no parâmetro a vinha sendo uma preocupação levantada por vários autores, inclusive pelo próprio van der Waals, e muitas propostas foram feitas. Contudo, a forma usada na EOS RK foi a mais bem-sucedida na época (TERRON, 2009). Uma curiosidade a respeito dessa função de temperatura é que os próprios autores admitem que essa escolha não teve embasamento teórico algum, no entanto, foi empiricamente inspirada nas experiências de seus predecessores.

As duas modificações incluídas na EOS RK foram responsáveis pelo desempenho superior quando comparada a outras EOS anteriores e esse fato incentivou muitos estudos posteriores, realizados por vários autores. Uma revisão da literatura sobre as modificações realizadas, partindo das propostas por Redlich e Kwong, pode ser vista no trabalho de Horvath (1974), onde estão contabilizadas mais de 112 referências. Muitas outras mais surgiram após a publicação do trabalho citado, porém a modificação proposta por Soave (1972) recebeu maior atenção em termos de aplicações práticas.

1.3 Equação de estado de Soave (1972)

O sucesso da equação de Redlich e Kwong serviu como impulso para inúmeras melhorias empíricas na proposição de novas equações de estado. O modelo adotado por Soave (1972) (SRK), por exemplo, foi exatamente a EOS RK, na qual manteve-se o parâmetro b_{RK} e o parâmetro $a_{RK}(T_r)$ foi substituído por uma função dependente da temperatura mais geral, $a_{SRK}(T_r) = a_{c_{RK}} \alpha_{SRK}(T_r)$, formulada de modo que a equação se ajustasse a dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos.

O autor observou que a função de temperatura proposta por Redlich e Kwong formava uma família de curvas e cada uma delas era expressa pela equação (TERRON, 2009)

$$\alpha_{SRK}(T_r) = \left[1 + C_{1_{SRK}} (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2, \quad (10)$$

com

$$C_{1_{SRK}} = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2. \quad (11)$$

Na Equação (11), ω é o fator acêntrico (PITZER, 1977).

A modificação supracitada levou a um melhor ajuste nas curvas experimentais (dados PVT – pressão, volume e temperatura) e na predição do comportamento de fases de misturas na região crítica.

1.4 Equação de estado de Peng e Robinson (1976)

Na metade da década de 1970, foi proposta uma equação de estado que, juntamente com as anteriormente citadas, possui grande prestígio: a equação de Peng e Robinson (1976). Na formulação de sua equação, os autores visaram aos seguintes objetivos (TERRON, 2009):

- Os parâmetros devem ser expressos em termos de propriedades críticas (T_c e P_c) e do fator acêntrico;
- O modelo deve apresentar melhor desempenho do que as outras EOS na vizinhança do ponto crítico, particularmente para cálculos do fator de compressibilidade crítico e da densidade de líquido;
- As regras de mistura não devem empregar mais do que um coeficiente de interação binário (k_{ij}), que deve ser independente da temperatura, pressão e composição;
- A equação deve ser aplicável em todos os cálculos de todas as propriedades dos fluidos em processos que envolvam gás natural.

Assim, Peng e Robinson (PR) (PENG; ROBINSON, 1976) redefiniram a função de temperatura e propuseram uma diferente dependência no volume:

$$P = \frac{RT}{V - b_{PR}} - \frac{a_{PR}(T_r)}{V^2 + 2bV - b^2}, \quad (12)$$

sendo que, no ponto crítico (TERRON, 2009),

$$a_{cPR} = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (13)$$

e

$$b_{PR} = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}. \quad (14)$$

Para outras temperaturas, o parâmetro $a_{PR}(T_r)$ deve ser corrigido com um fator de correção α , sendo que a forma da função é a mesma proposta por Soave (1972) e, assim,

$$C_{1PR} = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2. \quad (15)$$

Ambas as equações, SRK e PR, são amplamente utilizadas na indústria e capazes de representar com acurácia a relação entre temperatura, pressão e composição de fases em sistemas binários e multicomponentes. Contudo, não são indicadas quando se deseja obter valores acurados de volumes de líquido saturado, já que os valores obtidos são invariavelmente mais altos do que os experimentais (WEI; SADUS, 2000).

1.5 Evolução das equações cúbicas de estado nas décadas de 1980, 1990 e adiante

Com o sucesso das duas modificações sugeridas por Redlich e Kwong, ou seja, inclusão do efeito da temperatura no parâmetro a e alteração da função do volume, aliado aos resultados positivos obtidos pelas modificações posteriores (SRK e PR), vários autores visaram extensões dessas abordagens. Uma breve revisão do cenário das pesquisas referentes à evolução das CEOS nas décadas de 1980, 1990 e adiante pode ser vista em Terron (2009). O importante a ser destacado aqui é que a complexidade da forma das EOS da família de van der Waals foi aumentando sem, entretanto, existir um trabalho que comprovasse definitivamente a existência de um compromisso entre forma da equação e seu desempenho em termos de representação acurada de dados PVT e estimação de propriedades termodinâmicas.

Em vista disso, da segunda metade da década de 1980 em diante, algumas vertentes surgiram paralelamente (TERRON, 2009):

- Uma delas visava simplificar a forma das equações tendo, como ponto de partida, reavaliações da forma original de van der Waals, procurando melhorar a representação de propriedades de líquidos com a introdução de um terceiro parâmetro – a translação (ou correção) de volume (t);
- Outra linha de pesquisa contempla uma das modificações propostas por Redlich e Kwong, ou seja, alteração na função do volume da componente atrativa da pressão;

- No que diz respeito ao parâmetro a , as formas originais usadas nas EOS abordadas nesse capítulo apresentam duas limitações: são válidas somente para substâncias apolares e hidrocarbonetos com cadeia carbônica pequena e não são recomendadas para condições supercríticas ($T_r > 1$). A primeira limitação vem sendo resolvida pela introdução de parâmetros específicos para uma determinada substância nos modelos, com a conseqüente perda de generalização. Normalmente, tais parâmetros são obtidos por ajuste de dados de pressão de vapor à equação de estado;
- Notam-se, também, preocupações em serem obtidas equações que permitam soluções de problemas práticos, tais como a validade para compostos polares e associados, fluidos derivados do petróleo, soluções de polímeros de eletrólitos, etc., para os quais as EOS tradicionais falham.

2 EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO GENERALIZADAS

Com a popularidade e o aprimoramento constante de equações de estado para representar o comportamento PVT de compostos puros e misturas desde a época de van der Waals, alguns autores começaram a trabalhar no desenvolvimento de equações generalizadas, a partir das quais torna-se possível obter as expressões das EOS mais utilizadas.

Danes e Geană (1979) apresentaram uma equação cúbica de estado generalizada baseada na forma de quatro parâmetros de Himpan (1953) e Himpan (1955). Essa equação foi desenvolvida e estendida em trabalhos subsequentes pela introdução de um parâmetro apropriado dependente da temperatura, $\alpha_{GF(1979)}(T_r) = Tr^{-C_{1GF(1979)}}$, e novas regras de mistura (GEANĂ, 1986a; GEANĂ, 1986b). Deve-se ressaltar que outras equações de estado de quatro parâmetros aparecem na literatura (SCHMIDT; WENZEL, 1980; ADACHI; LU; SUGIE, 1983; FREZE et al., 1983; TREBBLE; BISHNOI, 1987), frutos de desenvolvimentos independentes.

Eventualmente, Geană e Feroiu (1992) chegaram a propor a utilização de outra função de temperatura, $\alpha_{GF(1992)}(T_r) = e^{C_{1GF(1992)}(1-T_r)}$, na análise do desempenho da equação cúbica de estado generalizada na predição das curvas de inversão de Joule-Thomson (JOULE; THOMSON, 1852).

Em ambos os casos (1979 e 1992), os autores estimaram os parâmetros presentes nas funções de temperatura utilizando valores experimentais para o fator de compressibilidade crítico e interpolando um ou dois pontos na curva experimental de pressão de vapor e densidade de líquido saturado, de modo a garantir uma predição acurada dessas propriedades.

No ano 2000, Geană e Feroiu propuseram uma nova forma para a equação cúbica de estado generalizada, chamada por eles de GEOS3C, cuja função de temperatura depende da estimação de três parâmetros ajustáveis – C_1 , C_2 e C_3 . Nesse artigo, os autores fizeram um estudo da predição de propriedades termodinâmicas para dois grupos de fluidos puros com dados recomendados da literatura, além de fazerem uma comparação dos resultados obtidos com outras seis equações de estado amplamente utilizadas, e cujas expressões podem ser obtidas a partir da EOS GEOS3C (SOAVE, 1972; PENG; ROBINSON, 1976; STRYJEK; VERA, 1986; SCHMIDT; WENZEL, 1980; FREZE et al., 1983; SALIM; TREBBLE, 1991a; SALIM; TREBBLE, 1991b).

Como os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 da EOS GEOS3C aparecem com certa frequência ao longo do texto, a fim de não sobrecarregar a nomenclatura, eles são referidos sem o subíndice característico dos parâmetros da EOS (como foi feito no Capítulo 1).

2.1 Forma geral da EOS GEOS3C

A forma geral da equação cúbica de estado generalizada proposta por Geană e Feroiu (2000a) é

$$P = \frac{RT}{V - b_{GF}} - \frac{a_{GF}(T_r)}{(V - d_{GF})^2 + c_{GF}}. \quad (16)$$

Os quatro parâmetros $a_{GF}(T_r)$, b_{GF} , c_{GF} e d_{GF} , presentes na Equação (16), para um composto puro são expressos por

$$a_{GF}(T_r) = a_{c_{GF}} [\alpha_{GF}(T_r)]^2, \quad (17)$$

$$b_{GF} = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}, \quad (18)$$

$$c_{GF} = \Omega_c \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \quad (19)$$

e

$$d_{GF} = \Omega_d \frac{RT_c}{P_c}, \quad (20)$$

onde $a_{c_{GF}} = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$.

As expressões dos parâmetros Ω_a , Ω_b , Ω_c e Ω_d são, respectivamente,

$$\Omega_a = (1 - B)^3, \quad (21)$$

$$\Omega_b = Z_c - B, \quad (22)$$

$$\Omega_c = (1 - B)^2 (B - 0,25) \quad (23)$$

e

$$\Omega_d = Z_c - \frac{(1 - B)}{2}, \quad (24)$$

onde

$$B = \frac{1 + C_1}{\gamma_c + C_1}. \quad (25)$$

As condições críticas estabelecidas nos artigos de Geană (1986a), Geană (1986b) e Geană (1987), para a obtenção dos parâmetros Ω_a , Ω_b , Ω_c e Ω_d , são apresentadas e detalhadas no Apêndice A desse texto.

Utilizando valores experimentais para o fator acêntrico e para as constantes críticas, o parâmetro γ_c – conhecido como critério de Riedel (GEANĂ, 1986a; GEANĂ, 1986b; GEANĂ, 1987; FEROIU; GEANĂ, 1990; GEANĂ; FEROIU, 1992) – pode ser calculado a partir de

$$\gamma_c = 5,808 + 4,93\omega. \quad (26)$$

Finalmente, a função alfa de correção da temperatura utilizada por Geană e Feroiu (2000a), $\alpha_{GF}(T_r)$, é dada por

$$\alpha_{GF}(T_r) = \begin{cases} 1 + C_1(1 - \sqrt{T_r}) + C_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + C_3(1 - \sqrt{T_r})^3, & T_r \leq 1 \\ 1 + C_1(1 - \sqrt{T_r}), & T_r > 1 \end{cases}. \quad (27)$$

A função $\alpha_{GF}(T_r)$ pode ser compreendida da seguinte maneira: para temperaturas menores ou iguais à temperatura crítica, ela assume a forma da equação proposta por Mathias e Copeman (1983), que introduziram os parâmetros C_2 e C_3 na equação original proposta por Soave (1972) a fim de melhor correlacionar a pressão de vapor de substâncias altamente polares, como a água e o metanol. E, para temperaturas maiores do que a temperatura crítica, ela assume a forma da equação proposta por Soave (1972), que é ainda muito utilizada em situações envolvendo compostos apolares, medianamente polares e hidrocarbonetos com pequena cadeia carbônica.

No artigo de Geană e Feroiu (2000a), os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 foram estimados a partir da interpolação de três pontos na curva de saturação, nas temperaturas fixas do ponto triplo, do ponto de ebulição e da temperatura reduzida $T_r = 0,7$, de tal modo que a equação de estado reproduzisse adequadamente a pressão de vapor e o volume de líquido

saturado experimentais nesses pontos.

2.2 Aspectos gerais da EOS GEOS3C

De acordo com Geană e Feroiu (2000a), com a parametrização por eles proposta, a EOS GEOS3C apresenta as seguintes características notáveis:

- Calcula o valor exato do ponto crítico e do fator de compressibilidade crítico experimentais de qualquer substância;
- A predição do volume de líquido saturado é melhorada, sem translação, pelo parâmetro C_1 presente na função de temperatura do termo atrativo da EOS. Segundo os autores, a mesma função de temperatura usada em outras equações cúbicas de estado leva a melhorias no cálculo da pressão de vapor apenas, sendo necessário um parâmetro de translação para melhorar a predição dos volumes saturados;
- Os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 , estimados apenas a partir de três temperaturas fixas, podem prever com acurácia a curva da pressão de saturação do ponto triplo ao ponto crítico;
- O envolvimento do parâmetro C_1 nas expressões de $a_{GF}(T_r)$ e b_{GF} leva a um “acoplamento” entre os termos atrativo e repulsivo da equação cúbica de estado.

Por outro lado, os autores enfatizam que equações cúbicas de estado clássicas não são capazes de prever corretamente o comportamento divergente da capacidade calorífica isocórica (ou a volume constante), C_v , na região crítica. No caso da EOS GEOS3C, apesar da função de temperatura e da sua derivada primeira serem contínuas no ponto crítico, a sua derivada segunda não o é. Esse fato leva a uma descontinuidade na propriedade mencionada e em outras propriedades envolvidas com a derivada segunda no ponto crítico. Além disso, a EOS GEOS3C não apresenta predições satisfatórias de propriedades a pressões muito altas (maiores do que 100 MPa) (GEANĂ; FEROIU, 2000b).

2.3 Polinômio cúbico em Z da EOS GEOS3C

Conforme será visto no Capítulo 3, para o cálculo iterativo da pressão de saturação através de uma EOS torna-se necessário resolver o polinômio cúbico associado à mesma. A fim de obtê-lo em função do fator de compressibilidade Z , a partir da Eq. (16), algumas manipulações algébricas são requeridas.

Considera-se, inicialmente, que a equação citada seja multiplicada de ambos os lados pelo Mínimo Múltiplo Comum dos termos do lado direito da igualdade. Assim, obtém-se

$$P \{ (V - b_{GF}) [(V - d_{GF})^2 + c_{GF}] \} = RT [(V - d_{GF})^2 + c_{GF}] - a_{GF}(T_r)(V - b_{GF}). \quad (28)$$

Passando todos os termos da equação acima para o lado esquerdo da igualdade, utilizando a relação $V = \frac{ZRT}{P}$ e multiplicando a expressão obtida por $\frac{P^3}{R^3T^3}$, tem-se o seguinte polinômio cúbico em Z da EOS GEOS3C

$$Z^3 - Z^2(2\theta_d + \theta_b + 1) + Z(\theta_d^2 + \theta_c + 2\theta_d\theta_b + 2\theta_d + \theta_a) - [(\theta_d^2 + \theta_c)(\theta_b + 1)] - \theta_b\theta_a = 0, \quad (29)$$

considerando-se as seguintes relações

$$\theta_a = \frac{a_{GF}(T_r)P}{R^2T^2}, \quad (30)$$

$$\theta_b = \frac{b_{GF}P}{RT}, \quad (31)$$

$$\theta_c = \frac{c_{GF}P^2}{R^2T^2} \quad (32)$$

e

$$\theta_d = \frac{d_{GF}P}{RT}. \quad (33)$$

3 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DE EQUAÇÕES DE ESTADO

De modo geral, parâmetros ajustáveis de uma equação de estado costumam estar relacionados a dados específicos de cada composto como, por exemplo, propriedades críticas e fator acêntrico, ou serem estimados a partir do ajuste a dados experimentais em faixas de temperatura e pressão de interesse.

Recentemente, Forero e Velásquez (2010) apresentaram uma metodologia para determinar os parâmetros F e ζ_c da equação de estado de Patel-Teja, na qual as correlações de Wagner e de Rackett foram utilizadas na geração de dados experimentais sintéticos de pressão de vapor e de volume de líquido saturado, respectivamente. Uma vantagem dessa abordagem reside no fato de que existem poucos dados experimentais reais disponíveis na literatura e, como a estimação dos parâmetros F e ζ_c depende desses valores, isso possibilita a extensão para qualquer composto.

Para a estimação dos valores dos parâmetros da equação de estado de Patel-Teja, Forero e Velásquez (2010) buscaram minimizar a seguinte função-objetivo:

$$f(F, \zeta_c) = \left(\sum_{i=1}^{N_p} \frac{|P_{s,i}^{EXP} - P_{s,i}^{EOS}|}{P_{s,i}^{EXP}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{N_p} \frac{|V_{l,i}^{EXP} - V_{l,i}^{EOS}|}{V_{l,i}^{EXP}}, \quad (34)$$

onde $P_{s,i}^{EXP}$ e $V_{l,i}^{EXP}$ representam, respectivamente, a pressão de vapor e o volume de líquido saturado calculados com as equações de Wagner e de Rackett, $P_{s,i}^{EOS}$ e $V_{l,i}^{EOS}$ representam essas mesmas propriedades calculadas com a equação de estado de Patel-Teja e N_p é o número de pontos experimentais considerados. O procedimento de otimização por eles utilizado foi executado no Microsoft Excel usando o pacote SOLVER (MORRISON, 2005).

3.1 Funções-objetivo

As técnicas utilizadas para tratar problemas de otimização envolvendo mais de um objetivo podem ser divididas em dois grupos principais (COELLO, 2005): (1) abordagens de agregação e (2) princípio da dominância de Pareto. Na técnica de agregação os objetivos normalmente são combinados em uma função escalar, de modo a transformá-los em um problema de otimização mono-objetivo, que pode ser resolvido por qualquer método de otimização global. Esse procedimento, contudo, apresenta sérias desvantagens, como: sua subjetividade (através da escolha de pesos para as funções, por exemplo) e o fato de que esconde a competição entre os critérios conflitantes (EFSTRATIADIS; KOUTSOYI-

ANNIS, 2010). Por outro lado, o princípio da dominância de Pareto envolve encontrar um conjunto de soluções ótimas, chamadas de Conjunto Ótimo de Pareto, que permitem a análise da “troca” (*trade-off*) entre os objetivos distintos, em vez de uma combinação linear deles em um único. A grande vantagem dessa abordagem é que não é necessário especificar uma preferência (ou prioridade) entre as funções-objetivo *a priori* e, ao mesmo tempo, possibilita a escolha de boas soluções baseadas no conhecimento adquirido no último estágio.

A metodologia proposta por Forero e Velásquez (2010) enquadra-se nas técnicas de agregação. Neste trabalho, porém, optou-se por tratar o problema da estimação dos parâmetros ajustáveis da função de temperatura da EOS GEOS3C através do princípio da dominância de Pareto. Conforme mencionado na Introdução, existem poucos trabalhos publicados na área, que tem se mostrado promissora no que diz respeito aos resultados obtidos (para os modelos termodinâmicos já testados).

As funções-objetivo utilizadas para tal fim, conhecidas como Desvio Médio Absoluto Porcentual (DMA%), são da forma (TERRON, 2009)

$$f(C_1, C_2, C_3) = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{Y_i^{EXP} - Y_i^{EOS}}{Y_i^{EXP}} \right|, \quad (35)$$

onde Y_i^{EXP} representam os dados experimentais (sintéticos ou reais, dependendo do caso analisado) de uma dada propriedade termodinâmica e Y_i^{EOS} representam tais valores calculados a partir da EOS GEOS3C.

Nesta Tese de Doutorado, são considerados três cenários distintos no problema de otimização: (1) pressão de saturação e volume de líquido saturado; (2) pressão de saturação, volume de líquido saturado e entalpia de vaporização; e (3) pressão de saturação, volume de líquido saturado, volume de vapor saturado e entalpia de vaporização. No primeiro cenário mencionado, os valores de $P_{s,i}^{EXP}$ e $V_{l,i}^{EXP}$ na Eq. (35) correspondem aos dados experimentais sintéticos gerados, respectivamente, pelas correlações de Riedel e de Rackett, semelhante ao trabalho de Forero e Velásquez (2010) (salvo quando mencionada alguma exceção). Já os valores de $P_{s,i}^{EOS}$ são obtidos a partir do procedimento iterativo para o cálculo da pressão de vapor através de uma EOS, mostrado mais a frente no texto, enquanto $V_{l,i}^{EOS}$ são calculados a partir da Eq. (54), com Z_l obtido usando o método de Cardano e o refinamento de Monroy-Loperena (MONROY-LOPERENA, 2012). Já no segundo e no terceiro cenários mencionados, os dados experimentais disponíveis no *Handbook* de Green e Perry (2008) são utilizados para as propriedades termodinâmicas avaliadas (Y_i^{EXP}). Seus correspondentes valores para a EOS GEOS3C, Y_i^{EOS} , são calculados conforme o que é apresentado no Capítulo 5.

3.2 Geração de dados experimentais sintéticos

3.2.1 Correlação de Riedel

A equação de Antoine (ANTOINE, 1888) é, sem dúvida, a correlação de pressão de vapor mais popular usada atualmente, confirmada pelo grande número de publicações listando os parâmetros ajustáveis da mesma. No entanto, ela fornece uma representação acurada da relação “pressão de vapor *versus* temperatura” em apenas uma faixa de temperatura limitada (NANNOOLAL, 2006).

Uma forma mais representativa dessa equação, proposta pela primeira vez por Riedel (1954) e às vezes chamada de equação estendida de Antoine, é dada por

$$\ln(P_s) = b_1 + \frac{b_2}{T} + b_3 \ln(T) + b_4 T^{b_5}, \quad (36)$$

onde as constantes b_i ($i = 1, \dots, 5$) são tabeladas e específicas para cada substância.

A equação de Riedel é amplamente conhecida como uma poderosa ferramenta para correlacionar a pressão de vapor de compostos puros e pode lidar com uma faixa de líquido mais ampla do que a correlação de Antoine, tendo apenas mais dois coeficientes ajustáveis (ROOSTA; HEKAYATI, 2016).

3.2.2 Correlação de Rackett

Rackett (1970) propôs uma equação empírica que relaciona o volume reduzido de líquidos saturados $\left(V_r = \frac{V_l}{V_c}\right)$ com a temperatura reduzida e o fator de compressibilidade crítico, cuja expressão é dada por

$$V_l = V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}}. \quad (37)$$

De acordo com Rackett (1970), a correlação dada pela Eq. (37) falha com certas classes de compostos polares (álcoois, ácidos carboxílicos e nitrilos), com os dois líquidos que exibem os maiores efeitos quânticos (hélio e hidrogênio) e com a água em temperaturas mais baixas. Porém, apesar de sua simplicidade, ela é notavelmente acurada para diversas substâncias.

Por isso, ao longo dos anos, a Equação (37) vem sendo usada como ponto de partida para o desenvolvimento de uma grande variedade de equações para correlacionar volumes de líquidos saturados (POLING et al., 2001).

Uma adaptação dessa equação, proposta por Daubert et al. (1997), na qual as quantidades físicas e as constantes da correlação original de Rackett foram substituídas por quatro parâmetros ajustáveis, é dada por

$$V_i = \frac{c_2^{[1+(1-T/c_3)^{c_4}]} }{c_1}, \quad (38)$$

onde as constantes c_i ($i = 1, \dots, 4$) são tabeladas e específicas para cada substância.

3.2.3 Comparação com dados experimentais reais

As propriedades críticas e os valores das constantes requeridas pelas correlações de Riedel, Eq. (36), e de Rackett, Eq. (38), assim como os dados experimentais utilizados neste trabalho na validação dos resultados, foram obtidos no *Handbook* de Green e Perry (2008), onde é possível encontrar as informações referentes aos erros associados aos dados experimentais disponíveis.

Nesta Tese de Doutorado, vinte substâncias de famílias químicas distintas são utilizadas para a análise dos resultados da otimização multiobjetivo. Na Tabela 1 são apresentadas as fórmulas e as respectivas famílias as quais as mesmas pertencem, segundo classificação apresentada no *Handbook* de Green e Perry (2008).

Inicialmente, uma comparação entre os resultados gerados pelas correlações de Riedel e de Rackett (dados experimentais sintéticos) e os disponíveis no *Handbook* de Green e Perry (2008) é feita nas colunas DMA% P_s e DMA% V_i da Tabela 1. As faixas de temperatura e o número de pontos experimentais considerados nos cálculos também são mostrados.

Observa-se que, com exceção da água, a correlação de Rackett reproduz os dados experimentais de volume de líquido saturado de maneira bastante acurada. No caso da água, tais resultados já eram esperados, tendo em vista que a correlação de Rackett não é adequada para essa substância em toda a faixa de saturação (mas, apenas, em parte dela (GREEN; PERRY, 2008)). Já no caso da correlação de Riedel, é possível observar erros maiores do que 7% para o metanol; maiores do que 3% para a acetona, o hidrogênio e o óxido nitroso; e entre 1% e 2% para o dióxido de enxofre, o flúor, o hélio e o propileno. Para tais substâncias, optou-se por trabalhar apenas com os dados experimentais disponíveis no *Handbook* de Green e Perry (2008) em todos os cenários testados no problema de otimização.

Tabela 1 - Substâncias analisadas no problema de otimização e DMA% relacionado aos dados experimentais sintéticos de pressão de vapor e de volume de líquido saturado.

Substância	Fórmula	Família	DMA% P_s	DMA% V_l	T_r^{min}	T_r^{max}	N_p
Acetona	C_3H_6O	Cetona	3,8373	0,1936	0,3512	0,9445	22
Água	H_2O	Outro	0,1307	243,4349	0,4221	0,9427	35
Argônio	Ar	Elemento	0,2214	0,2153	0,5555	0,9479	31
Benzeno	C_6H_6	Aromático	0,2891	0,1405	0,4959	0,9252	18
Dióxido de Carbono	CO_2	Gás leve	0,2037	0,0979	0,7120	0,9369	15
Dióxido de Enxofre	O_2S	Gás leve	1,9448	0,1708	0,4590	0,9286	22
Etano	C_2H_6	Parafina	0,1016	0,1831	0,2960	0,9498	21
Etanol	C_2H_6O	Álcool	0,7225	0,2505	0,4864	0,9241	16
Etileno	C_2H_4	Olefina	0,8004	0,1328	0,3683	0,9386	18
Flúor	F_2	Elemento	1,3215	0,0758	0,3711	0,9367	18
Hélio	He	Elemento	1,9839	0,7807	0,4186	0,9423	20
Hidrogênio	H_2	Elemento	3,0380	0,5523	0,4205	0,9340	19
Metano	CH_4	Parafina	0,0375	0,1114	0,4759	0,9446	18
Metanol	CH_4O	Álcool	7,0774	0,3777	0,3427	0,9366	22
Monóxido de Carbono	CO	Gás leve	0,1717	0,2435	0,5128	0,9479	30
Nitrogênio	N_2	Elemento	0,0598	0,1482	0,5004	0,9429	29
Óxido Nitroso	N_2O	Gás leve	3,4013	0,3263	0,5890	0,9368	23
Oxigênio	O_2	Elemento	0,2759	0,0768	0,3517	0,9380	20
Propileno	C_3H_6	Olefina	1,7298	0,2989	0,2878	0,9456	17
Sulfato de Hidrogênio	H_2S	Gás leve	0,2660	0,3906	0,5025	0,9370	18

Fonte: A autora, 2022.

3.3 Cálculo iterativo da pressão de saturação

Os passos para um método de cálculo tradicional da pressão de vapor com equações de estado são os descritos a seguir (TERRON, 2009):

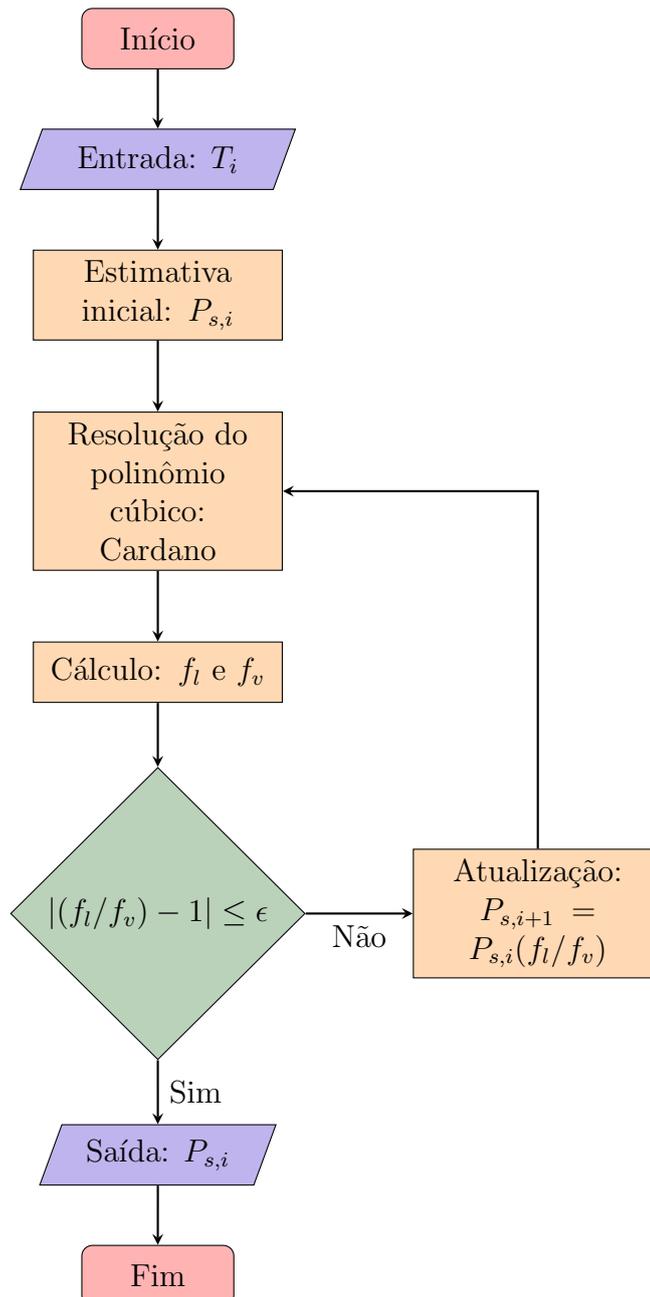
1. Selecionar uma temperatura cujo valor deve estar entre a temperatura do ponto triplo (ou do ponto de ebulição normal) e a do ponto crítico do fluido de interesse;
2. Admitir um valor da pressão ($P_{s,i}$), o qual deveria corresponder à pressão de vapor na temperatura selecionada. Como estimativa inicial, pode-se usar um valor calculado com outra equação para cálculo da pressão de vapor (Antoine, por exemplo). Isso fornecerá um valor inicial bem próximo do valor a ser obtido, minimizando o número de iterações;
3. A equação de estado é resolvida, para estes valores de T e P , de modo a encontrar as raízes do líquido (Z_l) e do vapor saturados (Z_v). Para isso, pode-se usar o método de Cardano (analítico) ou Newton-Raphson (numérico), por exemplo;
4. Os valores de Z_l e Z_v são então usados na expressão do coeficiente de fugacidade (φ) apropriado para a equação de estado;
5. No equilíbrio líquido-vapor, as fugacidades do líquido e do vapor saturados (f_l e f_v , respectivamente) devem ser iguais. Com isso em mente, os valores de f_l e f_v são comparados entre si, ou seja, é verificado se $|(f_l/f_v) - 1| \leq \epsilon$, sendo ϵ uma certa tolerância especificada. Se essa condição for satisfeita, a pressão admitida ($P_{s,i}$) é a pressão de vapor correta para a temperatura de interesse;
6. Se $|(f_l/f_v) - 1| > \epsilon$, então $f_l \gg f_v$. Logo, deve-se admitir um novo valor para a pressão de vapor, repetindo-se os passos anteriores desde o terceiro. Geralmente, faz-se $P_{s,i+1} = P_{s,i}(f_l/f_v)$, sendo i a iteração atual e $i + 1$ a próxima;
7. Os passos anteriores são repetidos até que $|(f_l/f_v) - 1| \leq \epsilon$.

Um fluxograma simplificado com os passos descritos acima para o cálculo iterativo da pressão de saturação a partir de uma EOS pode ser visto na Figura 1.

3.4 Obtenção das raízes do polinômio cúbico

De acordo com inúmeros autores, soluções analíticas de equações cúbicas de estado, expressas na forma da Equação (29), podem ser prontamente obtidas pelo método proposto por Cardano para resolver equações cúbicas. Dentre algumas vantagens dos métodos de solução analítica para obtenção de raízes cúbicas (quando comparados aos

Figura 1 - Fluxograma simplificado do cálculo iterativo da pressão de saturação a partir de uma EOS.



Fonte: A autora, 2022.

métodos iterativos), podemos citar (CARRERO-MANTILLA, 2012): estimativas iniciais não são necessárias e o resultado é o conjunto completo de três raízes, tornando possível saber diretamente se a equação de estado prediz a densidade para uma ou duas fases, dependendo do número de raízes reais obtidas.

No geral, equações cúbicas de estado possuem três raízes para o volume, das quais duas podem ser complexas. Os valores de V com significado físico são sempre reais, positivos e maiores do que os da constante b . Na prática, as seguintes situações podem ocorrer (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007):

- Para uma isoterma a $T > T_c$, a solução para V , em qualquer valor positivo de P , fornece somente uma raiz real positiva;
- Para a isoterma crítica ($T = T_c$), isso também é verdadeiro, exceto na pressão crítica, na qual há três raízes iguais ao V_c ;
- Para isotermas a $T < T_c$, a equação pode exibir uma ou três raízes reais, dependendo da pressão. Embora essas raízes sejam reais e positivas, elas não são estados físicos estáveis para a porção de uma isoterma localizada entre o líquido saturado e o vapor saturado. Somente na pressão de vapor, as raízes V_l e V_v são estáveis, localizadas nos extremos da porção horizontal da isoterma real. Para outras pressões (acima e abaixo de P_s), a menor raiz é um volume de líquido saturado e a maior raiz é um volume de vapor saturado. Já a terceira raiz, localizada entre os outros dois valores, não tem significado físico.

3.4.1 Método de Cardano

Considere a equação cúbica

$$z^3 + d_1 z^2 + d_2 z + d_3 = 0 \quad (39)$$

com coeficientes reais d_1 , d_2 e d_3 .

$$\text{Então, calcule } J = \frac{(d_1^2 - 3d_2)}{9} \text{ e } L = \frac{(2d_1^3 - 9d_1d_2 + 27d_3)}{54}.$$

Se $L^2 \leq J^3$, a equação cúbica possui três raízes reais, que podem ser obtidas pelas seguintes expressões

$$z_1 = -2\sqrt{J} \cos\left(\frac{\psi}{3}\right) - \frac{d_1}{3}, \quad (40)$$

$$z_2 = -2\sqrt{J} \cos\left(\frac{\psi + 2\pi}{3}\right) - \frac{d_1}{3} \quad (41)$$

e

$$z_3 = -2\sqrt{J} \cos\left(\frac{\psi - 2\pi}{3}\right) - \frac{d_1}{3}, \quad (42)$$

onde $\psi = \arccos\left(\frac{L}{\sqrt{J^3}}\right)$.

Caso contrário, calcule $A = -\text{sgn}(L) [|L| + \sqrt{L^2 - J^3}]^{1/3}$, onde a raiz quadrada positiva é assumida, e

$$G = \begin{cases} \frac{J}{A} & (A \neq 0) \\ 0 & (A = 0) \end{cases}, \quad (43)$$

sendo as três raízes dadas por

$$z_1 = (A + G) - \frac{d_1}{3}, \quad (44)$$

$$z_2 = -\frac{1}{2}(A + G) - \frac{d_1}{3} + i\frac{\sqrt{3}}{2}(A - G) \quad (45)$$

e

$$z_3 = -\frac{1}{2}(A + G) - \frac{d_1}{3} - i\frac{\sqrt{3}}{2}(A - G). \quad (46)$$

Como a solução proposta por Cardano depende do cálculo de raiz quadrada e de funções trigonométricas, isso pode levar a uma perda de precisão numérica significativa, mesmo que números de precisão dupla sejam usados em um programa de computador. Por isso, Monroy-Loperena (2012) propôs uma estratégia, aqui adotada e descrita a seguir, para reduzir os erros de arredondamento no método de Cardano quando a equação cúbica de estado possui três raízes reais.

3.4.2 Refinamento de Monroy-Loperena

Considere que as raízes reais da equação cúbica são β_1 , β_2 e β_3 . Logo, a Equação (39) é equivalente a

$$(z - \beta_1)(z - \beta_2)(z - \beta_3) = 0. \quad (47)$$

Expandindo a equação acima e comparando-a com a Equação (39), as seguintes relações são encontradas:

$$\begin{cases} \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = -d_1 \\ \beta_1\beta_2 + \beta_1\beta_3 + \beta_2\beta_3 = d_2 \\ \beta_1\beta_2\beta_3 = -d_3 \end{cases} . \quad (48)$$

O sistema descrito pela Equação (48) pode ser visto como três equações não-lineares e a sua solução é equivalente a obter as raízes do polinômio descrito pela Equação (39). Portanto, uma abordagem robusta, eficiente e confiável para resolver o sistema dado pela Equação (48), fornecerá como resultado as raízes reais do polinômio descrito pela Equação (39) sem erros de arredondamento.

4 OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVO

Um problema de otimização multiobjetivo (MOP - *Multiobjective Optimization Problem*) pode ser definido como sendo um problema que envolve a otimização simultânea de duas ou mais funções-objetivo (FO), ou seja, para um conjunto com m funções, o problema de otimização multiobjetivo pode ser descrito como

$$\min f_1(\mathbf{x}), \min f_2(\mathbf{x}), \dots, \min f_m(\mathbf{x}), \mathbf{x} \in \Omega \subset R^n. \quad (49)$$

Aqui, $\Omega \subset R^n$ é o conjunto de restrições que, normalmente, tem a forma

$$\Omega = \{\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n) \in R^n; h_i(\mathbf{x}) = 0 \text{ e } g_j(\mathbf{x}) \leq 0, \forall i = 1, \dots, p \text{ e } j = 1, \dots, s\}, \quad (50)$$

sendo $h_i(\mathbf{x})$ e $g_j(\mathbf{x})$ funções reais de n variáveis reais.

Em um típico MOP, os subproblemas indicados na Equação (49) têm objetivos conflitantes. A abordagem para encontrar os melhores compromissos em um problema multiobjetivo composto por objetivos conflitantes é conhecida como otimização de Pareto, em homenagem ao economista italiano Pareto (PARETO, 2014).

4.1 Terminologia de Pareto

Definição 1 (Ótimo de Pareto). Diz-se que um ponto x^* é um ótimo de Pareto para um problema de otimização multiobjetivo se pelo menos uma das condições a seguir ocorre:

- (a) $\exists j \in 1, 2, \dots, m$ tal que $f_j(x^*) < f_j(x), \forall x \in \Omega$;
- (b) $f_i(x^*) = f_i(x), \forall i \in 1, 2, \dots, m$ e $x \in \Omega$.

Em palavras, um ponto x^* é dito ser um ótimo de Pareto para um problema de otimização multiobjetivo se todos os outros pontos $x \in \Omega$ tiverem um valor mais alto que (pelo menos) uma das funções-objetivo f_i ou tiverem o mesmo valor para todas as funções-objetivo.

A definição acima fornece a seguinte consequência imediata:

Corolário 1. Se x^* é um ótimo de Pareto para um problema de otimização multiobjetivo, então não existe nenhum $x \in \Omega$ tal que $f_i(x) < f_i(x^*)$, para todo $i = 1, \dots, m$.

A seguir é apresentada uma definição que introduz o conceito de dominância de

Pareto:

Definição 2. Diz-se que um dado vetor $\mathbf{u} = (u_1, u_2, \dots, u_n)$ domina um vetor $\mathbf{w} = (w_1, w_2, \dots, w_n)$ e, nesse caso, denota-se $\mathbf{u} \preceq \mathbf{w}$, se

$$u_i \leq w_i, \forall i = 1, \dots, n, \text{ e } \exists j \in 1, 2, \dots, n \text{ tal que } u_j < w_j.$$

Finalmente, o seguinte resultado fundamental é uma consequência da Definição 2 e do Corolário 1:

Corolário 2 (Princípio da Dominância de Pareto). Se x^* é um ótimo de Pareto para o problema de otimização multiobjetivo mostrado na Eq. (49), então não existe nenhum $x \in \Omega$ tal que $f(x)$ domine o vetor ótimo $f(x^*)$, ou seja, não existe nenhum $x \in \Omega$ tal que $f(x) \preceq f(x^*)$.

Em palavras, o Corolário 2 juntamente com a Definição 1 indica o seguinte: se $x^* \in \Omega$ é um ótimo de Pareto para um problema de otimização multiobjetivo, então x^* não irá decrescer nenhum valor objetivo sem causar um aumento simultâneo em (pelo menos) um outro valor objetivo.

A união de todos os pontos ótimos de Pareto constituem o chamado Conjunto Ótimo de Pareto (COP), P^* , enquanto a imagem do conjunto ótimo de Pareto, PF^* , gerada pelo mapeamento de $f : R^n \rightarrow R^m$, é chamada de Frente de Pareto (FP). Ambos podem ser definidos, respectivamente, como

$$P^* = \{x^* \in \Omega; \exists x \in \Omega \text{ tal que } f(x) \preceq f(x^*)\} \quad (51)$$

e

$$PF^* = \{[f_1(x^*), f_2(x^*), \dots, f_m(x^*)] \in R^m \text{ tal que } x^* \in P^*\}. \quad (52)$$

Logo, é na frente de Pareto que iremos encontrar todas as imagens $f(x^*)$ dos vetores não-dominados associados com o problema de otimização multiobjetivo.

Um dos grandes benefícios da otimização de Pareto está no conhecimento do *trade-off* que se deve aceitar ao selecionar um determinado tipo de modelo, ou seja, conhecer a frente de Pareto é vantajoso na perspectiva de que preferências e pesos podem mudar durante o processo de decisão quando o usuário final vê todas as opções disponíveis. Eventualmente, um modelo pode ser escolhido com base em um determinado cenário, mas se os requisitos mudarem a frente de Pareto ainda é válida.

É importante ressaltar que em problemas multiobjetivos raramente existe uma

solução única que simultaneamente otimiza todas as funções-objetivo. Portanto, após a resolução de um MOP seguindo essa abordagem, ainda é necessário fazer uma análise da frente de Pareto obtida para selecionar uma “solução única” para implementação.

Neste trabalho, sempre que possível, procurou-se encontrar a região conhecida como joelho (*knee region*), onde normalmente está o *trade-off* viável. Essa região é formada pelas soluções do Conjunto Ótimo de Pareto onde as taxas de variação relativas de uma função-objetivo para a outra são equilibradas, ou seja, uma pequena melhoria em um objetivo fora dessa região leva a uma grande deterioração em pelo menos um outro objetivo, resultando em um *trade-off* desvantajoso (CHAUDHARI; DHARASKAR; THAKARE, 2010).

4.2 *Particle Swarm Optimization*

O algoritmo de otimização por enxame de partículas (PSO - *Particle Swarm Optimization*) foi inicialmente proposto por Eberhart e Kennedy (1995). Essa heurística, aplicada a problemas de otimização mono-objetivo, é baseada no paradigma colaborativo e na metáfora de aprendizagem social, ou seja, busca-se um equilíbrio entre a aprendizagem de uma dada partícula e a sua habilidade em tirar vantagem da experiência do enxame em um contexto social.

O algoritmo do PSO simula o comportamento de animais, incluindo insetos, rebanhos, pássaros e peixes, cujos enxames buscam uma maneira cooperativa de encontrar comida e cada membro vai aperfeiçoando o seu padrão de pesquisa de acordo com as experiências de aprendizagem própria e do restante do grupo (WANG; TAN; LIU, 2018).

Como todo algoritmo de otimização estocástica, o PSO apresenta vantagens e desvantagens (WANG; TAN; LIU, 2018). Dentre as suas principais vantagens, é possível citar: não requer que as funções a serem otimizadas sejam diferenciais, deriváveis e contínuas; possui uma significativa taxa de convergência; e o seu algoritmo é simples e fácil de implementar e executar por meio da programação. Por outro lado, como principal desvantagem, tem-se que o PSO pode convergir prematuramente e não obter o resultado correto para funções com vários extremos locais, sendo geralmente adequado para uma classe de problemas de otimização que são altamente dimensionais e não precisam de soluções muito acuradas.

No algoritmo do PSO, um conjunto de partículas, chamado de população ou soluções potenciais, desloca-se em um espaço de busca multidimensional, tendo por objetivo a determinação da posição ótima do enxame, que é geralmente caracterizada pelo ótimo (mínimo ou máximo) de uma função-objetivo (ou *fitness*). Cada partícula i do enxame é representada por um vetor no espaço multidimensional para caracterizar a sua posição, x_i , e outro para caracterizar a sua velocidade, v_i , no passo de tempo atual.

Para encontrar o ótimo da função *fitness*, f , a velocidade e, portanto, a posição de cada partícula são ajustadas em cada passo de tempo.

A velocidade atualizada em cada passo de tempo no algoritmo do PSO é uma função de três componentes principais: (i) o vetor de velocidade da mesma partícula no passo de tempo k (componente I); (ii) a diferença da melhor posição da partícula i encontrada até o momento (chamada p_i ou liderança local) e a posição atual x_i (componente II); e (iii) a diferença da melhor posição de qualquer partícula dentro do contexto da vizinhança topológica da i -ésima partícula encontrada até o momento (chamada p_g ou liderança global) e a posição atual da i -ésima partícula x_i (componente III). Os componentes II e III são, então, estocasticamente ponderados e adicionados ao componente I para atualizar a velocidade de cada partícula, gerando oscilações suficientes que permitem a cada partícula buscar um padrão melhor dentro do espaço de busca do problema.

A seguir, um pseudocódigo para o algoritmo do PSO é apresentado, baseado em Chatterjee e Siarry (2006) e HU (2006).

Pseudocódigo do algoritmo do PSO:

Para cada partícula

Inicializar o enxame: x_i^0 e v_i^0

Fim

Faça

Para cada partícula

Calcular o valor atual da função-objetivo: $f(x_i^k)$

Inicializar a memória de cada partícula (líderes locais)

Se o valor atual da função-objetivo for melhor do que o valor armazenado na memória, ou seja, $f(x_i^k) < f(p_i^k)$, fazer o valor atual da função-objetivo se tornar o novo líder local: $p_i^k = x_i^k$

Fim

Selecionar a partícula com o melhor valor da função-objetivo entre as partículas líderes locais: $p_g^k = \min(p_i^k)$

Para cada partícula

Calcular a velocidade, v , da partícula através da Equação: (A1)

$$v_i^{k+1} = w^* v_i^k + r_1 R_1 (p_i^k - x_i^k) + r_2 R_2 (p_g^k - x_i^k)$$

Atualizar a posição, x , da partícula de acordo com a Equação: (A2)

$$x_i^{k+1} = x_i^k + v_i^{k+1}$$

Fim

Enquanto o número máximo de iterações não for atingido

Na Equação (A1), w^* é conhecido como fator de inércia, r_1 e r_2 são números aleatórios no intervalo $[0, 1]$ e R_1 e R_2 são, respectivamente, os fatores de aprendizagem local e global.

4.2.1 Evolução do PSO para problemas multiobjetivos

Conforme já mencionado, o algoritmo por enxame de partículas foi introduzido há cerca de duas décadas por Eberhart e Kennedy (1995) para problemas de otimização de objetivo único. Desde a sua introdução, várias tentativas de estender o PSO para problemas de otimização multiobjetivo foram relatadas. A primeira delas foi feita por Moore (1999), no qual os autores utilizaram o conceito de dominância de Pareto para produzir uma lista das melhores soluções que orientam a busca. Posteriormente, Coello e Lechuga (2002) propuseram um PSO multiobjetivo, conhecido como MOPSO (*Multiobjective Particle Swarm Optimization*), utilizando uma memória externa (repositório) e uma metodologia baseada na geografia para preservar a diversidade.

A fim de melhorar certos aspectos do algoritmo MOPSO, um grande número de variantes do mesmo foi desenvolvido, tendo por objetivo, por exemplo: otimizar a seleção das melhores soluções locais e globais do enxame (TRIPATHI; BANDYOPADHYAY; PAL, 2007; LIU et al., 2008; WANG; YANG, 2009; ELHOSSINI; AREIBI; DONY, 2010) e melhorar a convergência das soluções globais da frente de Pareto no espaço-objetivo mantendo a diversidade (PARSOPOULOS et al., 2004; HARRISON; OMBUKI-BERMAN; ENGELBRECHT, 2013; LIM et al., 2014; JANSON; MERKLE; MIDDENDORF, 2008; LIANG et al., 2012; CHENG; JIN, 2015). Além disso, alguns autores propuseram a hibridização do MOPSO com técnicas de busca locais e globais para produzir uma boa combinação de exploração e aproveitamento, que são essenciais para um melhor desempenho (ZHANG; XIE, 2003; DAS; SUGANTHAN, 2010; LIM; ISA, 2014; XU et al., 2015). Mais referências e variantes do MOPSO podem ser encontradas em Wang, Tan e Liu (2018) e Trivedi, Varshney e Ramteke (2019).

4.3 **Descrição do algoritmo do MOPSO *Light***

O algoritmo do MOPSO é equipado com passos que avaliam todas as funções-objetivo para cada partícula e, baseado no Princípio da Dominância de Pareto, tais passos produzem as melhores posições não-dominadas que são usadas para guiar o enxame de partículas. Nessa abordagem, também utiliza-se um repositório de partículas secundário (ou externo), cujos membros podem, inclusive, guiar o voo das demais partículas do enxame.

A versão do MOPSO utilizada para gerar os resultados desta Tese de Doutorado, aqui chamada de MOPSO *Light* (MOPSOL), mantém a estrutura do PSO original de Eberhart e Kennedy (1995), introduzindo as seguintes modificações simplificadas ao algoritmo (SOARES et al., 2020):

1. Critério de otimalidade: para eliminar problemas de dominância puramente numéricos e que não oferecem um ganho real para o valor da função, o critério de ε -dominância, proposto por Laumanns et al. (2002), é adotado em substituição à dominância de Pareto;
2. Armazenamento da liderança global: o conjunto de partículas não-dominadas, que corresponde a uma aproximação numérica da frente de Pareto, é armazenado em um vetor de tamanho fixo, semelhante ao repositório externo utilizado por Coello e Lechuga (2002), com o objetivo de promover uma melhor distribuição das partículas na imagem;
3. Gerenciamento do armazenamento dos líderes globais: quando o número de partículas não-dominadas atinge o número máximo de posições de armazenamento, emprega-se o critério de menor distância euclidiana para eliminar a partícula excedente, utilizando-se para isso de uma matriz que armazena as distâncias entre cada uma das partículas não-dominadas;
4. Escolha do líder global: A atualização da liderança para cada partícula do enxame é feita sem a utilização de quaisquer critérios de seleção, ou seja, os líderes globais, provenientes do vetor de partículas não-dominadas, são atribuídos às partículas do enxame de forma sequencial a partir de um primeiro elemento escolhido aleatoriamente. Além disso, o líder global é mantido fixo por um determinado número de iterações, que varia entre 3 e 8. Essa modificação foi proposta pois observou-se que a mudança constante do líder global pode gerar um movimento errático das partículas do enxame;
5. Cálculo da velocidade: A velocidade, v , é calculada de acordo com a expressão original (Equação (A1)), adicionada do fator de inércia w^* sugerido por Chatterjee e Siarry (2006) para aumentar a capacidade de exploração global no início e a capacidade de exploração local nas últimas iterações, sendo calculado pela expressão

$$w^* = w_{min} + (w_{max} - w_{min}) \frac{(k_{max} - k)^q}{(k_{max})^q}, \quad (53)$$

onde w_{min} e w_{max} correspondem, respectivamente, aos pesos de inércia mínimo e máximo, e q é o índice de modulação não-linear;

6. Escolha do líder local: A escolha é feita inicialmente pelo critério de ε -dominância. E, caso as partículas sejam não-dominantes entre si, mantém-se aquela cuja troca resultaria na maior perda relativa para uma das funções-objetivo.

A seguir, um pseudocódigo para o algoritmo do MOPSO *Light* é apresentado, baseado em Parsopoulos e Vrahatis (2002) e Sousa (2022).

Pseudocódigo do algoritmo do MOPSO *Light*:

Para cada partícula

Inicializar o enxame: x_i^0 e v_i^0

Calcular os valores das funções-objetivo: $f_j(x_i^k)$

Inicializar a memória de cada partícula (líderes locais)

Armazenar os líderes globais no repositório externo

Calcular a matriz distância entre cada uma das partículas do repositório externo

Fim

Faça

Para cada partícula

Selecionar uma partícula líder do repositório externo (se aplicável)

Atualizar a velocidade, Equação (A1), e a posição da partícula, Equação (A2)

Avaliar a nova posição da partícula, através do cálculo das funções-objetivo

Atualizar a melhor posição e o repositório externo (se aplicável):

- Eliminar as partículas dominadas do repositório externo e da matriz distância

- Inserir a nova partícula no repositório externo e atualizar a matriz distância

- Caso o número máximo de posições de armazenamento seja atingido, eliminar a partícula com a menor distância euclidiana em relação às demais partículas do repositório externo

Fim

Enquanto o número máximo de iterações não for atingido

5 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA EOS GEOS3C

Além da estimação dos parâmetros C_1 , C_2 e C_3 da função de temperatura da EOS GEOS3C via otimização multiobjetivo, nesta Tese de Doutorado foram calculadas propriedades termodinâmicas de interesse na indústria e no meio acadêmico, a fim de validar os resultados aqui obtidos e avaliar o desempenho dos novos conjuntos de parâmetros propostos para o modelo.

Nesse capítulo, são apresentados os conceitos gerais das propriedades termodinâmicas avaliadas neste trabalho e as expressões utilizadas nos cálculos das mesmas.

5.1 Pressão de vapor

A pressão de vapor (ou de saturação) é a mais importante das propriedades termodinâmicas básicas dos fluidos, sendo a pressão de equilíbrio na qual as fases líquida e vapor, a uma temperatura específica, coexistem. A curva de pressão de vapor é uma função monotônica da temperatura, que varia de seu valor mínimo, na temperatura (e na pressão) do ponto triplo, até seu valor máximo, na temperatura (e na pressão) do ponto crítico (GREEN; PERRY, 2008).

Neste trabalho, a pressão de saturação a uma dada temperatura foi obtida mediante a aplicação do processo iterativo descrito na Seção 3.3.

5.2 Volumes saturados

De acordo com Borgnakke e Sonntag (2018), se uma substância existe como líquido na temperatura e pressão de saturação, ela é chamada de líquido saturado. Analogamente, se uma substância existe como vapor na temperatura e pressão de saturação, ela é chamada de vapor saturado. Os termos temperatura e pressão de saturação designam, respectivamente, a temperatura e a pressão em que ocorre o processo de vaporização de uma dada substância pura.

Neste trabalho, os volumes saturados a uma dada temperatura e pressão foram calculados pela expressão

$$V_{l,v} = \frac{Z_{l,v}RT}{P_s} \quad (54)$$

onde Z_l e Z_v correspondem, respectivamente, a menor e a maior raízes obtidas pela solução

do polinômio cúbico, Eq. (29), para os estados de líquido e de vapor.

5.3 Propriedades residuais da EOS GEOS3C

Uma função residual é definida como sendo a diferença entre as propriedades de uma dada substância nos estados normal e de gás ideal, ou seja, as propriedades residuais refletem os desvios em relação a idealidade (GREEN; PERRY, 2008).

Neste trabalho, as expressões das funções residuais apresentadas no artigo de Geană e Ferioiu (2000b) foram utilizadas no cálculo das propriedades termodinâmicas da EOS GEOS3C. Vale a pena ressaltar que as expressões mostradas a seguir podem ser utilizadas para outras equações cúbicas de estado que podem ser convertidas na forma da GEOS (NOUR et al., 2013).

5.3.1 Entalpia

Na análise de determinados tipos de processos, como na geração de potência e refrigeração, frequentemente encontra-se a combinação da propriedade termodinâmica energia interna (definida mais a frente no texto) e do produto da pressão e do volume ($U + PV$). Por questão de simplicidade e conveniência, essa combinação foi definida como uma nova propriedade, que recebeu o nome de entalpia (ÇENGEL; BOLES, 2015).

A entalpia residual, ΔH^R , pode ser relacionada a uma equação de estado pela seguinte relação (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007)

$$\frac{\Delta H^R}{RT} = -T \int_0^\rho \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} + Z - 1, \quad (55)$$

onde ρ é a densidade molar.

Para utilizar a expressão anterior é necessário que a equação de estado seja diretamente resolvida para Z como uma função do volume (ou da densidade molar), a temperatura constante.

Dividindo a Eq. (16) por ρRT e substituindo $V = \frac{1}{\rho}$, é possível obter, após manipulações algébricas, a grandeza necessária para a avaliação da integral na Eq. (55), ou seja, $\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho$.

Para o caso da EOS GEOS3C, tem-se

$$\Delta H^R = - \left[a_{GF}(T_r) - T \frac{\partial a_{GF}}{\partial T} \right] E + RT(Z - 1), \quad (56)$$

onde

$$E = \begin{cases} \frac{1}{2\sqrt{-c_{GF}}} \ln \left(\frac{V - d_{GF} + \sqrt{-c_{GF}}}{V - d_{GF} - \sqrt{-c_{GF}}} \right), & c_{GF} < 0 \\ \frac{1}{\sqrt{c_{GF}}} \operatorname{arctg} \left(\frac{\sqrt{c_{GF}}}{V - d_{GF}} \right), & c_{GF} > 0 \\ \frac{1}{V - d_{GF}}, & c_{GF} = 0 \end{cases} . \quad (57)$$

5.3.2 Entropia

Em um sistema termodinâmico bem definido e reversível, a entropia é uma função de estado cuja variação infinitesimal é igual à razão entre o calor infinitesimal trocado com o meio externo e a temperatura absoluta do sistema (ÇENGEL; BOLES, 2015).

Assim como na seção anterior, a entropia residual, ΔS^R , pode ser relacionada a uma equação de estado pela relação (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007)

$$\frac{\Delta S^R}{R} = \ln(Z) - T \int_0^\rho \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} - \int_0^\rho (Z - 1) \frac{\partial \rho}{\rho}. \quad (58)$$

Analogamente, dividindo a Eq. (16) por ρRT e substituindo $V = \frac{1}{\rho}$, é possível obter, após manipulações algébricas, as grandezas necessárias para a avaliação das integrais na Eq. (58), ou seja, $(Z - 1)$ e $\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho$.

Para o caso da EOS GEOS3C, tem-se

$$\Delta S^R = -R \ln \left(\frac{V}{V - b_{GF}} \right) + R \ln(Z) + \left(\frac{\partial a_{GF}}{\partial T} \right) E, \quad (59)$$

com a grandeza E já definida na Eq. (57).

5.3.3 Energia interna

De acordo com Çengel e Boles (2015), a energia interna é definida como sendo a soma de todas as formas microscópicas de energia em um sistema, ou seja, ela está relacionada à estrutura molecular e ao grau de atividade molecular de um sistema. Simplificadamente, a energia interna pode ser vista como a soma das energias cinética e potencial das moléculas.

Matematicamente, a energia interna residual, ΔU^R , é definida por (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007)

$$\Delta U^R = \Delta H^R - RT(Z - 1). \quad (60)$$

Portanto, para o caso da EOS GEOS3C, tem-se

$$\Delta U^R = - \left[a_{GF}(T_r) - T \frac{\partial a_{GF}}{\partial T} \right] E, \quad (61)$$

com a grandeza E já definida na Eq. (57).

5.3.4 Capacidade calorífica isocórica

Fisicamente, a capacidade calorífica isocórica (ou a volume constante) pode ser vista como a energia necessária para elevar em um grau a temperatura de uma massa unitária de uma substância enquanto o volume permanece constante (ÇENGEL; BOLES, 2015).

A capacidade calorífica isocórica, C_v , é uma propriedade dependente da energia interna, sendo definida por (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007)

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (62)$$

Logo, a expressão para a capacidade calorífica isocórica residual, ΔC_v^R , pode ser obtida através da seguinte relação

$$\Delta C_v^R = \left[\frac{\partial(\Delta U^R)}{\partial T} \right]_V, \quad (63)$$

ou seja,

$$\Delta C_v^R = T \left(\frac{\partial^2 a_{GF}}{\partial T^2} \right) E, \quad (64)$$

com a grandeza E já definida na Eq. (57).

5.3.5 Capacidade calorífica isobárica

Fisicamente, a capacidade calorífica isobárica (ou a pressão constante) pode ser vista como a energia necessária para elevar em um grau a temperatura de uma massa unitária de uma substância enquanto a pressão permanece constante (ÇENGEL; BOLES, 2015).

A capacidade calorífica isobárica, C_p , é uma propriedade dependente da entalpia, sendo definida por (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007)

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (65)$$

Logo, a expressão para a capacidade calorífica isobárica residual, ΔC_p^R , pode ser obtida através da seguinte relação

$$\Delta C_p^R = \left[\frac{\partial(\Delta H^R)}{\partial T} \right]_P, \quad (66)$$

ou seja,

$$\Delta C_p^R = \Delta C_v^R - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} - R. \quad (67)$$

No *Handbook* de Poling et al. (2001), a capacidade calorífica isobárica do gás ideal, C_p^* , é definida como uma função de temperatura

$$C_p^* = R(a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4), \quad (68)$$

sendo os valores das constantes a_i ($i = 1, 2, 3$ e 4) tabelados e específicos para cada

substância.

A partir das expressões para o cálculo das propriedades residuais dos calores específicos, da relação em (68) e do fato de que o calor específico isocórico do gás ideal é dado por $C_v^* = C_p^* - R$, é possível obter valores para as capacidades caloríficas a pressão e a volume constantes das fases líquida e vapor.

O detalhamento das expressões para o cálculo das derivadas primeira e segunda da função de temperatura da EOS GEOS3C, assim como as derivadas parciais da pressão com relação à temperatura (mantendo o volume constante) e ao volume (mantendo a temperatura constante), podem ser vistos no Apêndice A desse texto.

5.4 Propriedades de vaporização

Os valores das funções termodinâmicas Y podem ser calculadas a partir da seguinte relação:

$$Y = Y^* + \Delta Y^R, \quad (69)$$

onde Y^* representa a contribuição do gás ideal e ΔY^R representa a função residual na mesma temperatura e pressão calculada pela equação de estado.

Neste trabalho, as propriedades termodinâmicas apresentadas correspondem às propriedades de vaporização, que resultam de uma mudança de fase de líquido saturado para vapor saturado na vaporização isotérmica de um líquido puro. Por definição, o tratamento dessa transição é (POLING et al., 2001):

$$\Delta Y^{vap} = Y^v - Y^l, \quad (70)$$

onde Y^v e Y^l representam, respectivamente, as propriedades molares para os estados de vapor e de líquido saturados.

Considerando-se, por exemplo, a energia interna residual para as fases líquida e de vapor, tem-se, respectivamente,

$$\Delta U^R = U^l - U^* = \left\{ - \left[a_{GF}(T_r) - T \frac{\partial a_{GF}}{\partial T} \right] E \right\}_l \quad (71)$$

e

$$\Delta U^R = U^v - U^* = \left\{ - \left[a_{GF}(T_r) - T \frac{\partial a_{GF}}{\partial T} \right] E \right\}_v. \quad (72)$$

Portanto,

$$U^l = \left\{ - \left[a_{GF}(T_r) - T \frac{\partial a_{GF}}{\partial T} \right] E \right\}_l + U^* \quad (73)$$

e

$$U^v = \left\{ - \left[a_{GF}(T_r) - T \frac{\partial a_{GF}}{\partial T} \right] E \right\}_v + U^*. \quad (74)$$

Como a energia interna de vaporização é dada por $\Delta U^{vap} = U^v - U^l$, tem-se

$$\Delta U^{vap} = \left\{ - \left[a_{GF}(T_r) - T \frac{\partial a_{GF}}{\partial T} \right] E \right\}_v - \left\{ - \left[a_{GF}(T_r) - T \frac{\partial a_{GF}}{\partial T} \right] E \right\}_l. \quad (75)$$

A demonstração feita acima pode ser aplicada para as demais propriedades residuais consideradas neste trabalho.

5.5 Coeficiente de fugacidade

Segundo Smith, Ness e Abbott (2007), a palavra fugacidade, f , baseia-se em uma raiz latina que significa abandonar ou escapar, tendo sido interpretada como “tendência para escapar”. Logo, quando a tendência para escapar é a mesma nas duas fases (mesma fugacidade), elas estão em equilíbrio. Por sua vez, o coeficiente de fugacidade, φ , é definido como a razão adimensional entre a fugacidade da espécie pura e a sua pressão.

Para o caso da EOS GEOS3C, tem-se

$$\ln(\varphi) = \ln \left(\frac{V}{V - b_{GF}} \right) + Z - 1 - \ln(Z) - \left[\frac{a_{GF}(T_r)}{RT} \right] E, \quad (76)$$

com a grandeza E já definida na Eq. (57) e $\varphi = \frac{f}{P}$.

O coeficiente de fugacidade é utilizado na 4ª etapa do processo iterativo descrito na Seção 3.3, para o cálculo da pressão de saturação a partir de uma EOS.

6 RESULTADOS NUMÉRICOS

Neste capítulo, os resultados numéricos da estimação dos parâmetros ajustáveis da função de temperatura da equação de estado GEOS3C via otimização multiobjetivo são apresentados. Na primeira seção, têm-se os resultados da otimização multiobjetivo para substâncias de diferentes famílias químicas, ou seja, são mostradas as frentes e os conjuntos ótimos de Pareto obtidos pelo método MOPSOL. Na segunda seção, é feito um estudo sobre o comportamento dos parâmetros C_1 , C_2 e C_3 em parte das FP consideradas, a fim de mostrar como a otimização multiobjetivo possibilita a avaliação da influência dos mesmos nas propriedades termodinâmicas consideradas no MOP. Na terceira seção, são apresentados os resultados do cálculo de algumas propriedades termodinâmicas utilizando os novos parâmetros para a equação de estado GEOS3C obtidos via otimização multiobjetivo. Comparações com dados experimentais disponíveis na literatura são realizadas a fim de validar os resultados aqui obtidos. Finalmente, na quarta seção, têm-se os resultados e a análise da otimização multi-critério considerando diferentes cenários de otimização, através do acréscimo de outras propriedades termodinâmicas no MOP.

6.1 Configurações adotadas nas simulações computacionais

O método MOPSO *Light* foi implementado na linguagem de programação FORTRAN (ADAMS et al., 1992), sendo sua execução realizada no Ambiente de Desenvolvimento Integrado (IDE) Eclipse[®] no Sistema Operacional do Windows 10 Pro, utilizando o compilador GCC (*GNU Compiler Collection*) (HAGEN, 2011). Já o pós-processamento de todos os resultados apresentados nesta Tese de Doutorado foi realizado no Matlab[®].

Na Tabela 2 são apresentados os principais parâmetros adotados no método MOPSOL, cujos ajustes são discutidos mais detalhadamente no Apêndice B, para a obtenção dos resultados que se seguem. Nas simulações realizadas, as partículas do enxame do MOPSOL foram inicializadas com velocidade nula e posição aleatória. Além disso, o domínio do espaço paramétrico variando de -5 a 5 para os parâmetros da EOS GEOS3C foi inicialmente considerado de modo a abranger todos os possíveis valores obtidos por Geană e Feroiu (2000a) para as substâncias testadas nesta Tese de Doutorado.

Neste trabalho, foram determinados modelos acurados para regiões suficientemente distantes do ponto crítico, restringindo o cálculo dos desvios na Eq. (35) na faixa de temperatura do ponto triplo a 95% da temperatura crítica experimental, semelhante ao trabalho de Forte et al. (2018). O motivo de tal escolha se deve ao fato de que equações analíticas de estado são conhecidas por falhar na representação da região crítica devido às flutuações de densidade em grande escala ali presentes, o que resulta em uma superestimação da tem-

Tabela 2 - Parâmetros adotados no MOPSOL.

Parâmetro	Valor
Número total de partículas, N_i	200
Tamanho do repositório, V_{REP}	100
Fator de aprendizagem local, R_1	2,05
Fator de aprendizagem global, R_2	2,05
Peso de inércia mínimo, w_{min}	0,4
Peso de inércia máximo, w_{max}	0,9
Índice de modulação não-linear, q	1,2
Número de iterações, k_{max}	200
Valor de ε para o critério de ε -dominância	1,0e-05
Número de iterações com o líder fixo, N_{pg}	3
Domínio do espaço paramétrico, x_{lim}	[-5; 5]

Fonte: A autora, 2022.

peratura e da pressão críticas previstas. Logo, correções não-analíticas para equações de estado, através da aplicação de métodos como o de Fox (1983) ou o de Sengers, Morrison e Chang (1983), são necessárias para corrigir tais divergências. Contudo, essa abordagem torna a equação de estado complicada (com o aumento na quantidade de parâmetros do modelo) e está fora do escopo deste trabalho.

Além disso, uma condição adicional é empregada nas seções apresentadas a seguir para restringir o valor máximo de cada função-objetivo a 10% (salvo quando mencionada alguma exceção), já que não faz sentido considerar pontos nas frentes de Pareto com desvios absurdamente altos. Tais regiões são referidas no texto como “viáveis” ou “de interesse”.

Conforme já mencionado, parâmetros ajustáveis de EOS costumam ser estimados a partir do ajuste a dados experimentais em faixas de temperatura e pressão de interesse. Como as correlações de Riedel e de Rackett são usadas na geração de dados experimentais sintéticos de pressão de vapor e de volume de líquido saturado, respectivamente, torna-se possível selecionar as temperaturas mínima e máxima para o ajuste de dados do modelo (respeitando-se os limites e a aplicabilidade das correlações) e a quantidade de pontos experimentais que se deseja trabalhar.

Nas seções apresentadas a seguir, as temperaturas mínima e máxima, assim como a quantidade de pontos experimentais, dispostos na Tabela 1, foram utilizados como dados de entrada nas simulações envolvendo as correlações de Riedel e de Rackett. Contudo, uma análise da variação dos valores obtidos para os parâmetros da EOS GEOS3C (C_1 , C_2 e C_3) em função da quantidade de pontos experimentais considerados nas correlações de Riedel e de Rackett pode ser vista no Apêndice C.

6.2 Otimização de Pareto

Nessa seção, os resultados da otimização pelo método MOPSOL (frentes e conjuntos ótimos de Pareto) são apresentados para as substâncias da Tabela 1.

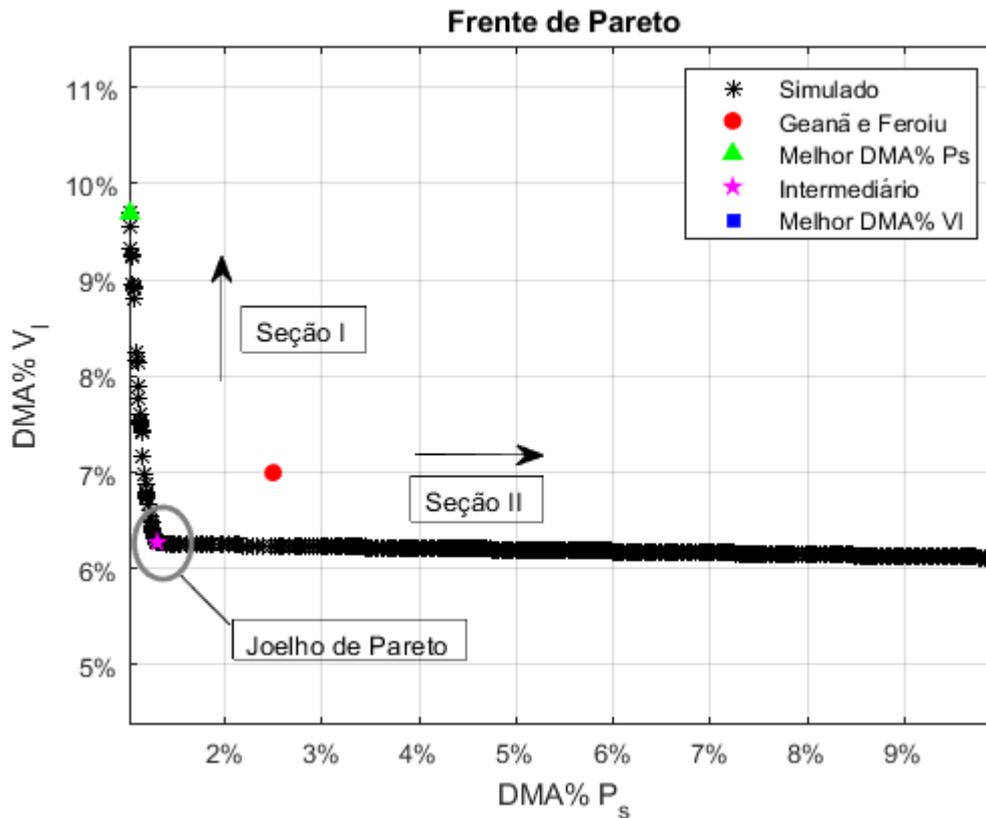
Na Figura 2, a frente de Pareto, considerando as restrições $\text{DMA}\% P_s \leq 10\%$ e $\text{DMA}\% V_l \leq 10\%$ (região viável), obtida para a acetona é mostrada. O $\text{DMA}\%$ da pressão de vapor é plotado sobre o $\text{DMA}\%$ do volume de líquido saturado. No geral, todas as frentes de Pareto apresentam um comportamento semelhante e podem ser divididas, aproximadamente, em três seções, sendo que duas delas representam compromissos extremos. Na primeira seção, o $\text{DMA}\%$ da pressão de saturação é baixo, mas o do volume de líquido saturado é alto. Por outro lado, na segunda seção, a situação se inverte: a representação do volume de líquido saturado é boa e a da pressão de saturação é ruim. Por fim, a terceira seção conecta as outras duas e é conhecida como “joelho de Pareto”. Via de regra, as soluções na região do joelho de Pareto são mais atraentes, pois nas outras duas seções apenas uma pequena melhoria na qualidade de um objetivo vem acompanhada de uma significativa deterioração na qualidade do outro (ou seja, não há um equilíbrio entre as funções-objetivo).

Três pontos encontram-se destacados na Figura 2: melhor $\text{DMA}\%$ da pressão de vapor (MDP), melhor $\text{DMA}\%$ do volume de líquido saturado (MDV) e intermediário (ITM). Nos resultados apresentados nessa seção, o ponto intermediário foi determinado a partir dos dois pontos extremos das regiões viáveis das frentes de Pareto (MDP e MDV), sendo o ponto que possui a maior distância da reta que os une. Essa metodologia foi baseada na Definição 3 do artigo de Deb e Gupta (2011). É importante destacar que a solução encontrada por essa abordagem pode não corresponder a um ponto de joelho que forneça certas informações desejadas, uma vez que esse valor pode ser apenas marginalmente melhor que seus vizinhos.

Conforme mencionado no Capítulo 4, em problemas de otimização multiobjetivo geralmente há um conflito na tentativa de minimizar simultaneamente as propriedades de interesse. Observa-se na Figura 2 que o mínimo do $\text{DMA}\%$ da pressão de saturação (1,0185) ocorre para um $\text{DMA}\%$ de 9,6905 para o volume de líquido saturado. Por outro lado, o mínimo do $\text{DMA}\%$ do volume de líquido saturado (6,1154) ocorre para um $\text{DMA}\%$ de 9,9597 para a pressão de saturação. Esses números, porém, só são válidos se a propriedade for otimizada separadamente, ou seja, a solução ótima obtida para os diferentes objetivos não coincide. Os compromissos ao otimizar simultaneamente ambas as propriedades analisadas são um pouco piores: as soluções na região do joelho de Pareto normalmente apresentam desvios de cerca de 6,2734% no volume de líquido saturado e 1,2984% na pressão de saturação. Consequentemente, em um problema de otimização multiobjetivo, uma análise do compromisso entre as funções-objetivo tem que ser feita.

O modelo correspondente ao trabalho de Geană e Ferioiu (2000a) também é mos-

Figura 2 - Frente de Pareto para a acetona, com a identificação das seções usualmente encontradas em um MOP.



Fonte: A autora, 2022.

trado na Figura 2. Observa-se que o ponto não pertence à frente de Pareto e, portanto, essa solução é dominada. Ao comparar os modelos da literatura com os resultados do presente trabalho, deve-se considerar que eles não foram necessariamente otimizados para a representação simultânea do volume de líquido saturado e da pressão de saturação, embora essas propriedades termodinâmicas sejam obviamente importantes e geralmente incluídas em ajustes. E, caso apenas uma das propriedades seja privilegiada, o modelo não é atraente, tendo em vista que leva a desvios expressivos para a propriedade que é descrita inadequadamente. A comparação mostra que o modelo da literatura se aproxima da frente de Pareto, mas não na região preferencial do joelho. Isso indica que a otimização multi-critério abre espaço para melhorias na estimação de parâmetros de equações de estado em comparação com estratégias de otimização convencionais baseadas em uma única função-objetivo, mesmo que ela inclua propriedades diferentes.

Na Figura 3, o conjunto ótimo de Pareto para a acetona na região considerada viável é apresentado, enquanto na Figura 4 são mostradas as suas planificações, juntamente com as do flúor, nos eixos coordenados. Conforme pode ser observado nos gráficos das planificações, podemos dividir o COP em duas regiões principais: (i) à esquerda do

joelho de Pareto, variando do ponto de melhor resultado para o DMA% da pressão de vapor até o intermediário (ou seja, a seção do gráfico em que se observa uma pequena variação da pressão de vapor às custas de uma grande variação no volume de líquido saturado); e (ii) à direita do joelho de Pareto, variando do ponto intermediário até o de melhor resultado para o DMA% do volume de líquido saturado. Ou seja, a seção do gráfico em que se observa uma pequena variação do volume de líquido saturado às custas de uma grande variação na pressão de saturação.

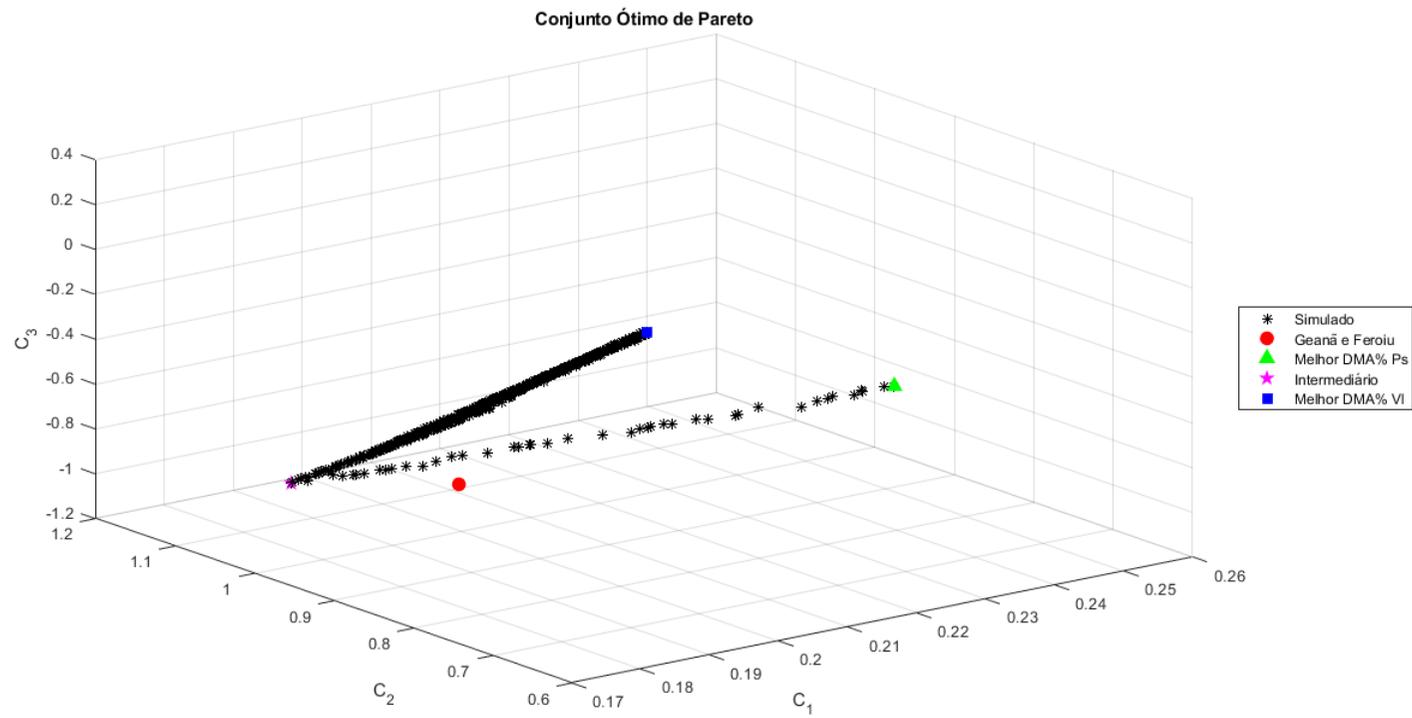
Na região à direita do joelho de Pareto, nota-se que o parâmetro C_1 da EOS GEOS3C apresenta um comportamento praticamente constante em relação à C_2 e C_3 . Já os últimos parecem se relacionar de forma linear. Por outro lado, na região à esquerda do joelho de Pareto, todos os três parâmetros (C_1 , C_2 e C_3) parecem se relacionar de forma linear, com inclinações distintas para cada caso.

Para o caso específico da acetona, observa-se que o parâmetro C_1 atinge valores na faixa de $[0,1802; 0,2507]$ à esquerda do joelho de Pareto e $[0,1802; 0,1814]$ à direita do joelho de Pareto. Já em relação aos parâmetros C_2 e C_3 têm-se, respectivamente, $[0,8954; 1,0421]$ e $[-0,9128; -0,7420]$ à esquerda do joelho de Pareto e $[0,6036; 1,0421]$ e $[-0,9128; 0,2904]$ à direita do joelho de Pareto. Logo, o parâmetro C_1 tende a ter um comportamento decrescente no seu valor ótimo na região em que há um aumento no erro do volume de líquido saturado e a pressão de vapor varia pouco, até atingir o joelho de Pareto, a partir do qual se mantém praticamente constante. Já o parâmetro C_2 tende a ter um comportamento crescente no seu valor ótimo à esquerda do joelho de Pareto, a partir do qual passa a ter um comportamento decrescente (ou seja, na região em que há um aumento no erro da pressão de vapor e o volume de líquido saturado varia pouco). O parâmetro C_3 , por outro lado, apresenta um comportamento oposto ao de C_2 . Observações análogas podem ser feitas para o flúor.

Convém destacar que esse tipo de análise somente foi possível devido ao fato de que em um problema de otimização multiobjetivo obtém-se um conjunto de soluções, o que não ocorre na otimização mono-objetivo.

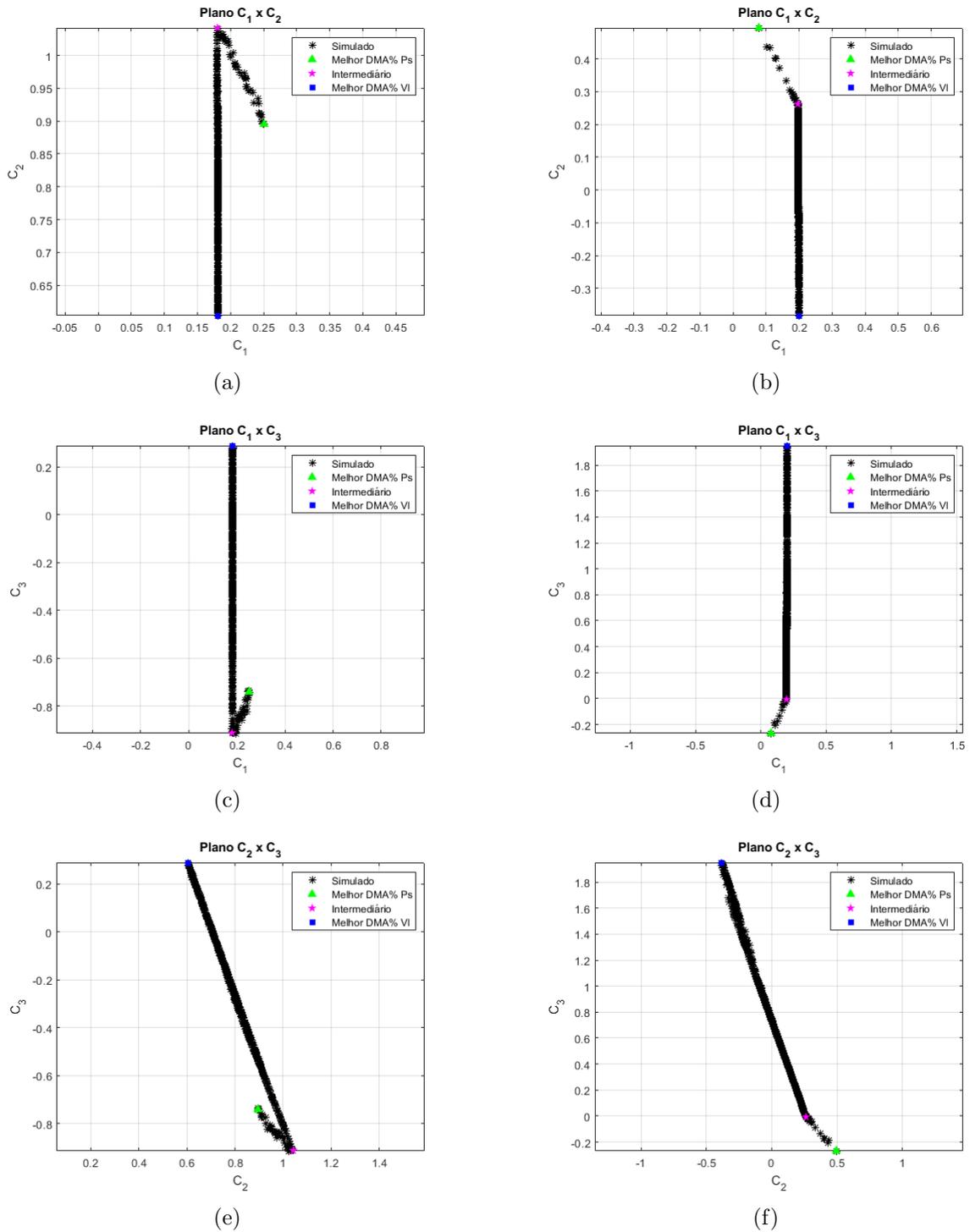
Na Tabela 3, são apresentados três conjuntos de valores obtidos para os parâmetros da EOS GEOS3C para as substâncias testadas, considerando os pontos em destaque na Figura 2, ou seja, melhor DMA% da pressão de saturação, melhor DMA% do volume de líquido saturado e intermediário, juntamente com os valores obtidos por Geană e Ferri (2000a). Vale a pena destacar que, para algumas das substâncias testadas (Argônio, Dióxido de Carbono, Metano, Monóxido de Carbono, Nitrogênio, Óxido Nitroso e Sulfato de Hidrogênio), o limite superior estabelecido inicialmente no intervalo de busca do MOPSOL (vide Tabela 2) foi atingido para o parâmetro C_3 para o ponto correspondente ao melhor DMA% do volume de líquido saturado. Assim, para tais substâncias foram realizadas simulações expandindo-se o domínio do espaço paramétrico. Na Seção B.1 do Apêndice B, são mostrados os resultados dessa análise para o Nitrogênio.

Figura 3 - Conjunto ótimo de Pareto para a acetona.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 4 - Planificações do conjunto ótimo de Pareto para a acetona e o flúor.



Legenda: (a) C_1 – C_2 da acetona, (b) C_1 – C_2 do flúor, (c) C_1 – C_3 da acetona, (d) C_1 – C_3 do flúor, (e) C_2 – C_3 da acetona e (f) C_2 – C_3 do flúor.

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 3 - Valores obtidos para os parâmetros da EOS GEOS3C nas regiões viáveis das frentes de Pareto para todas as substâncias testadas.

Substância	C1				C2				C3			
	MDP	ITM	MDV	GF	MDP	ITM	MDV	GF	MDP	ITM	MDV	GF
Acetona	0,2507	0,1802	0,1814	0,2118	0,8954	1,0421	0,6036	1,1052	-0,7420	-0,9128	0,2904	-1,1924
Água	0,2775	0,2076	0,2074	0,2447	1,0852	1,2307	0,5242	1,1367	-1,4778	-1,6459	0,7442	-1,4917
Argônio	0,0034	0,1088	0,1178	0,1072	0,3342	0,0796	-1,8799	0,1153	0,1914	0,6456	10,0692	0,5692
Benzeno	0,1573	0,2512	0,2577	0,2674	0,7677	0,5626	-0,6000	0,5043	-0,3054	-0,0200	4,4697	0,0923
Dióxido de Carbono	0,1265	0,2567	0,2677	0,2854	0,6101	0,2413	-1,3212	0,0713	1,3572	2,2339	14,0854	3,0523
Dióxido de Enxofre	0,2117	0,3353	0,3396	0,2579	0,9028	0,6216	-0,4285	0,6255	-0,7174	-0,3103	3,6096	-0,0171
Etano	0,1105	0,2155	0,2199	0,2408	0,5628	0,3742	-0,0708	0,3122	-0,3437	-0,1610	1,0237	-0,0715
Etanol	0,3967	0,5059	0,5081	0,5431	1,8922	1,6102	0,6143	1,4614	-2,9151	-2,4924	1,6094	-2,1928
Etileno	0,1126	0,2154	0,2179	0,2038	0,5126	0,3062	-0,2883	0,3160	-0,2266	0,0152	1,7751	0,0523
Flúor	0,0782	0,1964	0,1993	0,1898	0,4944	0,2621	-0,3832	0,2552	-0,2684	-0,0069	1,9507	-0,0010
Hélio	-0,4894	-0,4107	-0,4047	-0,4046	0,0167	-0,0538	-0,8469	-0,1131	-0,0559	-0,0652	2,0825	0,0260
Hidrogênio	-0,2326	-0,1357	-0,1275	-0,1462	0,1051	-0,0759	-1,0028	0,0318	-0,1731	0,0212	3,0331	-0,1867
Metano	0,0169	0,1076	0,1126	0,1205	0,4419	0,2527	-1,0359	0,2193	-0,2118	0,0493	5,3700	0,1047
Metanol	0,4156	0,3346	0,3364	0,2713	1,3857	1,5548	1,2081	2,0603	-2,1096	-2,2880	-1,4055	-3,7853
Monóxido de Carbono	0,1475	0,2701	0,2788	0,2267	0,2122	-0,0638	-1,7063	0,0328	0,4996	0,9095	7,9573	0,7767
Nitrogênio	0,0571	0,1546	0,1620	0,1590	0,4371	0,2098	-1,2032	0,2035	-0,1007	0,2727	6,2820	0,2925
Óxido Nitroso	0,0786	0,1909	0,2015	0,1630	0,3760	0,6781	-2,1976	0,1950	1,7500	-0,3199	13,9062	3,2623
Oxigênio	0,0859	0,1641	0,1674	0,1524	0,3833	0,2358	-0,3546	0,2433	-0,1863	-0,0301	1,6323	-0,0128
Propileno	0,1979	0,2974	0,2997	0,1764	0,5495	0,3737	-0,0470	0,4776	-0,2808	-0,1145	0,9616	0,3080
Sulfato de Hidrogênio	0,1266	0,2274	0,2324	0,1651	0,4386	0,2144	-1,1367	0,2021	0,1340	0,4717	5,8387	1,4743

Legenda: MDP – melhor DMA% da P_s , MDV – melhor DMA% do V_l , ITM – intermediário e GF – Geană e Feroiu (2000a).

Fonte: A autora, 2022.

6.3 Correlações entre os parâmetros da EOS GEOS3C

Tendo em vista as observações que foram feitas na seção anterior, alguns testes foram realizados a fim de analisar se a hipótese de que há uma correlação entre os parâmetros da EOS GEOS3C nas regiões viáveis das frentes de Pareto consideradas é válida. Para isso, a ferramenta *Curve Fitting Tool* (CFT) do Matlab[®] foi utilizada nos gráficos bidimensionais dos COP das substâncias testadas (como os da Figura 4). As seguintes considerações foram feitas:

- À esquerda do joelho de Pareto, C_1 e C_3 se relacionam linearmente com o parâmetro C_2 , possuindo curvas características (com inclinações distintas) para cada par;
- Já à direita do joelho de Pareto, C_1 corresponde à média dos valores obtidos para o mesmo nessa região e o parâmetro C_3 é calculado a partir da relação linear fornecida pela ferramenta CFT com respeito ao parâmetro C_2 ($C_3 = f(C_2)$);
- Em ambos os casos, são gerados valores para C_2 considerando como limites mínimo e máximo os apresentados nas Tabelas 4 e 5 para as respectivas regiões analisadas.

Na Figura 5, a aproximação linear entre os parâmetros C_2 e C_3 na região à direita do joelho de Pareto fornecida pela ferramenta CFT, com os respectivos resíduos associados, é mostrada para o propileno. Nota-se que há um bom ajuste entre as curvas, sendo os valores dos resíduos relativamente baixos (da ordem de 10^{-2}). Resultados semelhantes foram obtidos para as aproximações lineares entre os conjuntos de parâmetros (C_1, C_2) e (C_2, C_3) na região à esquerda do joelho de Pareto (não mostrados aqui).

As relações lineares fornecidas pela ferramenta CFT para todas as substâncias testadas encontram-se dispostas nas Tabelas 4, correspondente a região à esquerda do joelho de Pareto, e 5, correspondente a região à direita do joelho de Pareto.

Além disso, para cada relação linear o coeficiente de correlação múltipla (R^2), dado pela seguinte expressão (ASUERO; SAYAGO; GONZÁLEZ, 2006)

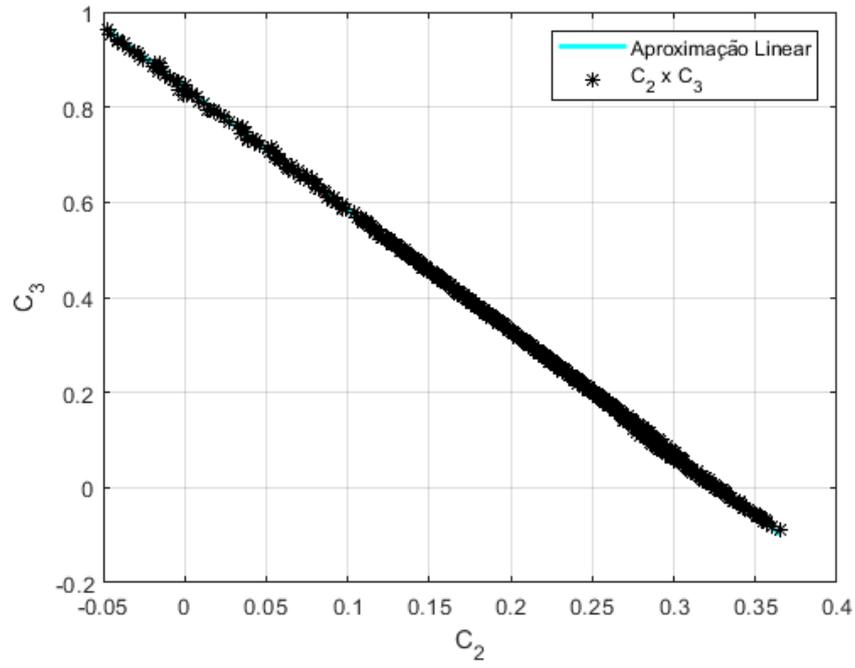
$$R^2 = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{(y_i - \bar{y})^2}, \quad (77)$$

é mostrado.

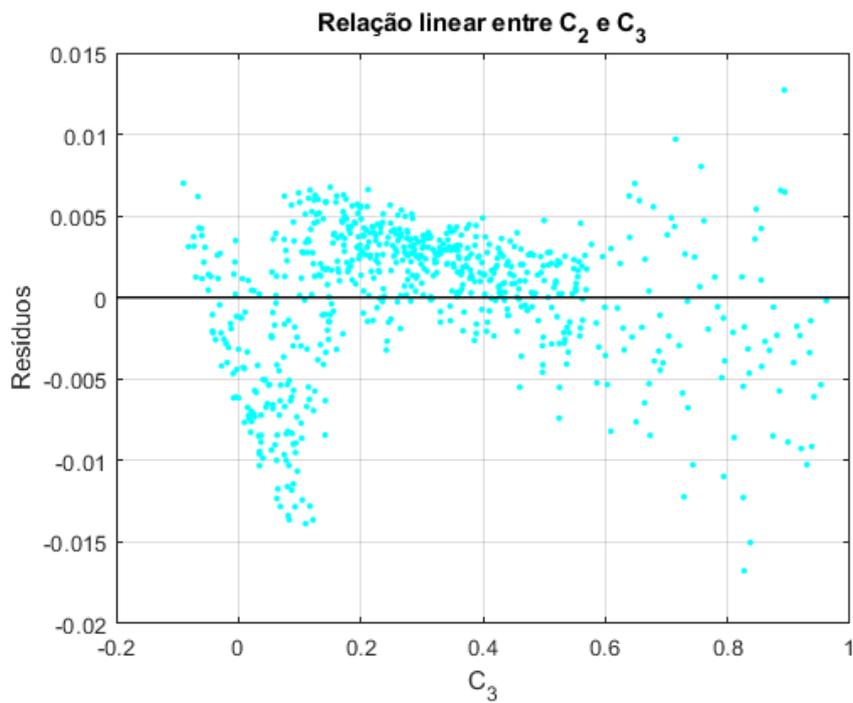
Na Equação (77), \hat{y} denota o valor previsto de y e \bar{y} corresponde à média dos valores de y . Ou seja, R^2 é o quadrado da correlação entre os valores ajustados e os previstos associados a cada expressão. Ademais, segue-se que $0 \leq R^2 \leq 1$.

Portanto, o coeficiente de correlação múltipla apresenta valores razoáveis para todas as relações lineares, já que quanto mais próximo de 1 for o R^2 , melhor o modelo linear se ajusta a amostra.

Figura 5 - Aproximação linear entre C_2 e C_3 à direita do joelho de Pareto para o propileno, com os respectivos resíduos associados.



(a)



(b)

Fonte: A autora, 2022.

Na Tabela 5, também são apresentados os valores obtidos para a média do parâmetro C_1 na região considerada (\bar{C}_1).

Observa-se, na Tabela 4, que o coeficiente angular das relações lineares $C_1 = f(C_2)$ varia entre $[-0,5935; -0,3462]$ (para o hélio e o dióxido de carbono, respectivamente). Já os coeficientes lineares são positivos para quase todas as substâncias testadas, com exceção do hélio e do hidrogênio (fluidos quânticos), variando entre $-0,4811$ e $1,1480$ (para o hélio e o etanol, respectivamente).

Já em relação às relações lineares $C_3 = f(C_2)$ à esquerda do joelho de Pareto (Tabela 4), tem-se que o coeficiente angular varia entre $-2,3440$ e $-0,8951$ (para o dióxido de carbono e o hélio, respectivamente), enquanto o coeficiente linear varia entre $-0,4399$ e $2,7060$ (para o metanol e o dióxido de carbono, respectivamente).

Finalmente, para as relações lineares $C_3 = f(C_2)$ à direita do joelho de Pareto (Tabela 5), tem-se que o coeficiente angular varia entre $-8,0160$ e $-2,5690$ (para o dióxido de carbono e o metanol e o propileno, respectivamente), enquanto o coeficiente linear varia entre $-0,2641$ e $4,0870$ (para o hélio e o dióxido de carbono, respectivamente). Além disso, observa-se que as médias para o parâmetro C_1 são positivas para quase todas as substâncias testadas, assim como os coeficientes lineares (com exceção dos fluidos quânticos).

Na Figura 6 são apresentados em (a) a região viável da frente de Pareto obtida no MOP, com o respectivo COP associado (Plano $C_1 \times C_2$) em (b), e os resultados gerados a partir das correlações entre os parâmetros da EOS GEOS3C para o propileno (considerando 100 pontos para cada seção do conjunto ótimo de Pareto). Nota-se que há um ajuste adequado entre as curvas em ambos os casos mostrados. Logo, a consideração feita aqui parece aceitável, ou seja, os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 da EOS GEOS3C estão correlacionados nas regiões de interesse consideradas.

Vale a pena ressaltar que a correlação entre os parâmetros do modelo indica que, dentro de certos limites, a equação de estado GEOS3C pode ser descrita por um ou dois parâmetros apenas, nas regiões à esquerda e à direita do joelho de Pareto, respectivamente. Tal conhecimento pode ser usado para acelerar o ajuste de parâmetros do modelo.

Uma observação importante diz respeito à reprodução pelas correlações dos parâmetros da EOS GEOS3C na região do joelho de Pareto (normalmente, escolhido no pós-processamento como a solução preferencial, tendo em vista que garante um equilíbrio entre as propriedades de interesse do MOP). Os valores obtidos no problema de otimização para as funções-objetivo $\text{DMA}\% P_s$ e $\text{DMA}\% V_l$ foram, respectivamente, $0,7372$ e $4,2102$, contra $0,7371$ e $4,2263$ para o ponto mais próximo do joelho de Pareto da aproximação linear. Em relação aos parâmetros C_1 , C_2 e C_3 , os resultados do MOP foram $0,2974$, $0,3737$ e $-0,1145$, respectivamente, contra $0,2952$, $0,3809$ e $-0,1258$. Novamente, nota-se que há um bom ajuste entre os casos apresentados. Resultados semelhantes foram obtidos para as demais substâncias testadas.

Tabela 4 - Relações lineares entre (C_1, C_2) e (C_2, C_3) à esquerda do joelho de Pareto.

Substância	$C_1 = a * C_2 + b$			$C_3 = c * C_2 + d$			C_2^{min}	C_2^{max}
	a	b	R_{ab}^2	c	d	R_{cd}^2		
Acetona	-0,4721	0,6754	0,9791	-1,1990	0,3244	0,9632	0,8954	1,0421
Água	-0,4415	0,7535	0,9677	-1,3680	0,0273	0,9404	1,0656	1,2397
Argônio	-0,4171	0,1422	0,9942	-1,7780	0,7873	0,9857	0,0831	0,3342
Benzeno	-0,4672	0,5158	0,9785	-1,3580	0,7390	0,9407	0,5626	0,7677
Dióxido de Carbono	-0,3462	0,3449	0,9869	-2,3440	2,7060	0,9434	0,2526	0,6101
Dióxido de Enxofre	-0,4105	0,5817	0,9809	-1,5850	0,7195	0,9760	0,5930	0,9028
Etano	-0,5572	0,4226	0,9978	-0,9724	0,2070	0,9964	0,3742	0,5628
Etanol	-0,3965	1,1480	0,9930	-1,4730	-0,1394	0,9848	1,6102	1,8922
Etileno	-0,5202	0,3793	0,9958	-1,1270	0,3501	0,9905	0,3062	0,5126
Flúor	-0,4994	0,3261	0,9941	-1,1630	0,3022	0,9895	0,2621	0,4944
Hélio	-0,5935	-0,4811	0,9943	-0,8951	-0,0346	0,9674	-0,1190	0,0167
Hidrogênio	-0,5619	-0,1743	0,9922	-0,9801	-0,0692	0,9601	-0,0759	0,1051
Metano	-0,4721	0,2305	0,9904	-1,3850	0,3835	0,9681	0,2527	0,4419
Metanol	-0,4292	1,0130	0,8897	-1,2120	-0,4399	0,8743	1,3857	1,5876
Monóxido de Carbono	-0,4428	0,2465	0,9880	-1,4910	0,7808	0,9687	-0,0617	0,2154
Nitrogênio	-0,4375	0,2497	0,9929	-1,5840	0,5856	0,9869	0,2098	0,4371
Óxido Nitroso	-0,3813	0,2197	0,9881	-2,0130	2,5190	0,9776	0,0750	0,3782
Oxigênio	-0,5181	0,2855	0,9921	-1,1010	0,2328	0,9825	0,2358	0,3833
Propileno	-0,5631	0,5097	0,9934	-0,9579	0,2390	0,9823	0,3720	0,5495
Sulfato de Hidrogênio	-0,4248	0,3184	0,9842	-1,5650	0,7982	0,9633	0,2144	0,4386

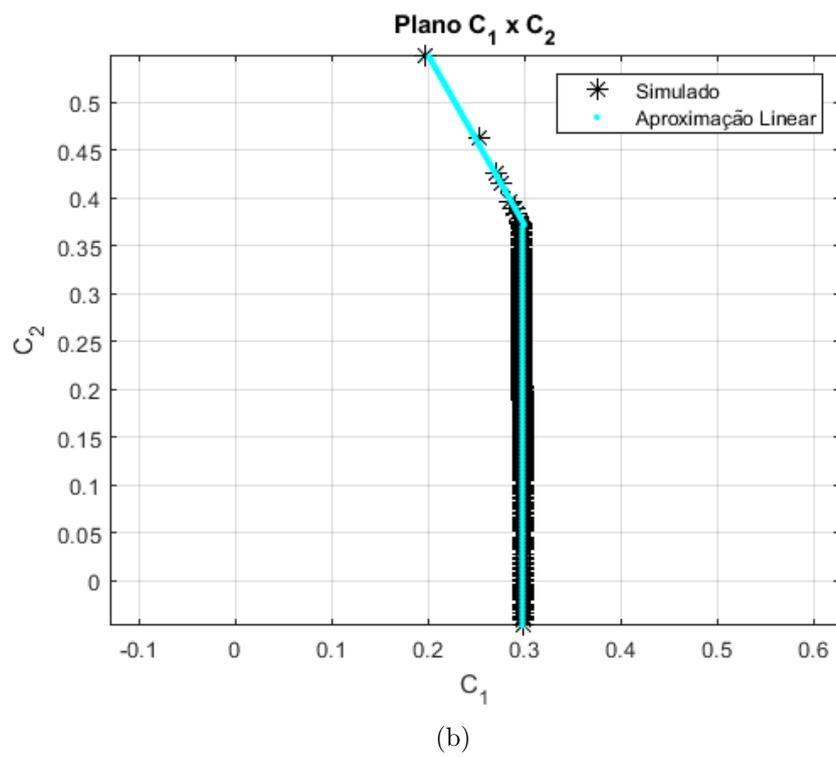
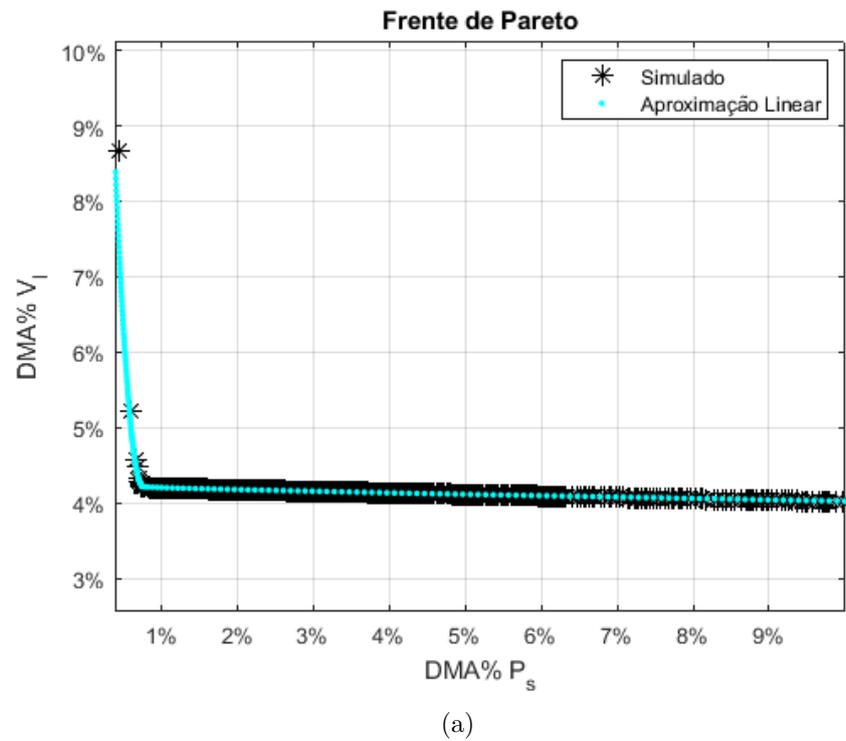
Fonte: A autora, 2022.

Tabela 5 - Relações entre os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 à direita do joelho de Pareto.

Substância	$C_3 = e * C_2 + f$			\bar{C}_1	C_2^{min}	C_2^{max}
	e	f	R_{ef}^2			
Acetona	-2,8010	1,9760	0,9993	0,1808	0,6036	1,0421
Água	-3,3970	2,5200	0,9994	0,2059	0,5242	1,2452
Argônio	-4,8130	1,0140	0,9992	0,1111	-1,8799	0,0831
Benzeno	-3,8790	2,1590	0,9998	0,2531	-0,6000	0,5626
Dióxido de Carbono	-8,0160	4,0870	0,9983	0,2575	-1,3212	0,2526
Dióxido de Enxofre	-3,6800	1,9350	0,9985	0,3373	-0,4311	0,5930
Etano	-2,6170	0,7936	0,9972	0,2193	-0,0717	0,3742
Etanol	-3,8960	3,7470	0,9989	0,5070	0,5871	1,6102
Etileno	-2,8420	0,8709	0,9975	0,2171	-0,3051	0,3062
Flúor	-2,9660	0,7508	0,9976	0,1980	-0,3832	0,2621
Hélio	-3,0360	-0,2641	0,9965	-0,4108	-0,8469	-0,1190
Hidrogênio	-3,2710	-0,2336	0,9998	-0,1337	-1,0028	-0,0759
Metano	-4,1680	1,0920	0,9997	0,1089	-1,0359	0,2527
Metanol	-2,5690	1,6970	0,9985	0,3357	1,2076	1,5548
Monóxido de Carbono	-4,2930	0,6282	0,9997	0,2717	-1,7063	-0,0617
Nitrogênio	-4,1700	1,1420	0,9997	0,1571	-1,2269	0,2098
Óxido Nitroso	-5,2420	2,7500	0,9993	0,1908	-2,1976	0,0750
Oxigênio	-2,8560	0,6162	0,9986	0,1654	-0,3546	0,2358
Propileno	-2,5690	0,8411	0,9996	0,2982	-0,0470	0,3737
Sulfato de Hidrogênio	-4,0200	1,3180	0,9997	0,2285	-1,1367	0,2144

Fonte: A autora, 2022.

Figura 6 - Região viável, com o respectivo COP associado, e aproximações obtidas com as correlações entre os parâmetros da EOS GEOS3C para o propileno.



Fonte: A autora, 2022.

Convém destacar que optou-se pela realização de testes envolvendo expressões simples (lineares), mas isso não significa que outros cenários (considerações) não possam ser válidos.

6.4 Obtenção de propriedades termodinâmicas

Utilizando os valores estimados via otimização multiobjetivo para os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 da EOS GEOS3C e os disponíveis no trabalho de Geană e Feroiu (2000a) (como referência para comparação), as seguintes propriedades termodinâmicas foram calculadas na região bifásica, a temperaturas variando do ponto triplo ao ponto crítico (vide Tabela 6): pressão de saturação, volume de líquido saturado, volume de vapor saturado, entalpia de vaporização, entropia de vaporização, energia interna de vaporização, capacidade calorífica a pressão constante e capacidade calorífica a volume constante.

A fim de fazer uma análise quantitativa dos resultados, os desvios médios absolutos percentuais (DMA%) para uma dada propriedade Y são calculados a partir da Eq. (35), sendo os dados experimentais disponíveis no *Handbook* de Green e Perry (2008) utilizados nos cálculos das seções que se seguem.

Inicialmente, são apresentados os resultados para o dióxido de enxofre considerando todos os pontos obtidos no intervalo $\text{DMA}\% P_s \leq 10\%$ e $\text{DMA}\% V_l \leq 10\%$, com os respectivos parâmetros C_1 , C_2 e C_3 associados. Nos gráficos apresentados a seguir, “Modelo(i)” variando de $1 \leq i \leq 852$ correspondem aos pontos de melhor $\text{DMA}\% P_s$ (Modelo(1)), intermediário (Modelo(28), para esse caso) e melhor $\text{DMA}\% V_l$ (Modelo(852)). Os demais correspondem a outros valores que se encontram entre os mencionados.

Na Figura 7 (a) e (b), a variação do $\text{DMA}\%$ para a pressão de saturação e o volume de líquido saturado são apresentados para os diferentes modelos obtidos via otimização multiobjetivo. Essas propriedades termodinâmicas são inicialmente utilizadas no MOP e, conforme já mencionado, possuem objetivos conflitantes. De fato, o Modelo(1) corresponde ao conjunto de parâmetros C_1 , C_2 e C_3 que leva à melhor previsão da pressão de vapor e à pior previsão do volume de líquido saturado, enquanto o Modelo(852) apresenta um comportamento oposto.

Utilizando esses conjuntos de parâmetros para o cálculo das demais propriedades termodinâmicas (com exceção das capacidades caloríficas a pressão e a volume constantes, que são abordadas separadamente), pode-se concluir que: (i) o volume de vapor saturado apresenta os maiores erros para os parâmetros associados ao melhor $\text{DMA}\%$ da pressão de vapor e os menores erros para os parâmetros associados ao melhor $\text{DMA}\%$ do volume de líquido saturado; (ii) as propriedades de vaporização (entalpia, entropia e energia interna) apresentam um comportamento semelhante entre si e os menores erros para essas propriedades correspondem aos parâmetros localizados entre os pontos do melhor

Tabela 6 - Faixas de temperatura e número de pontos experimentais considerados no cálculo das propriedades termodinâmicas.

Substância	T_r^{min}	T_r^{max}	N_p
Acetona	0,3512	0,9740	23
Água	0,4221	0,9890	38
Argônio	0,5555	0,9877	34
Benzeno	0,4959	0,9786	20
Dióxido de Carbono	0,7120	0,9862	18
Dióxido de Enxofre	0,4590	0,9983	25
Etano	0,2960	0,9826	22
Etanol	0,4864	0,9825	18
Etileno	0,3683	0,9740	19
Flúor	0,3711	0,9714	19
Hélio	0,4186	0,9712	21
Hidrogênio	0,4205	0,9641	20
Metano	0,4759	0,9970	20
Metanol	0,3427	0,9951	24
Monóxido de Carbono	0,5128	0,9780	32
Nitrogênio	0,5004	0,9905	32
Óxido Nitroso	0,5890	0,9852	26
Oxigênio	0,3517	0,9704	21
Propileno	0,2878	0,9867	18
Sulfato de Hidrogênio	0,5025	0,9905	20

Fonte: A autora, 2022.

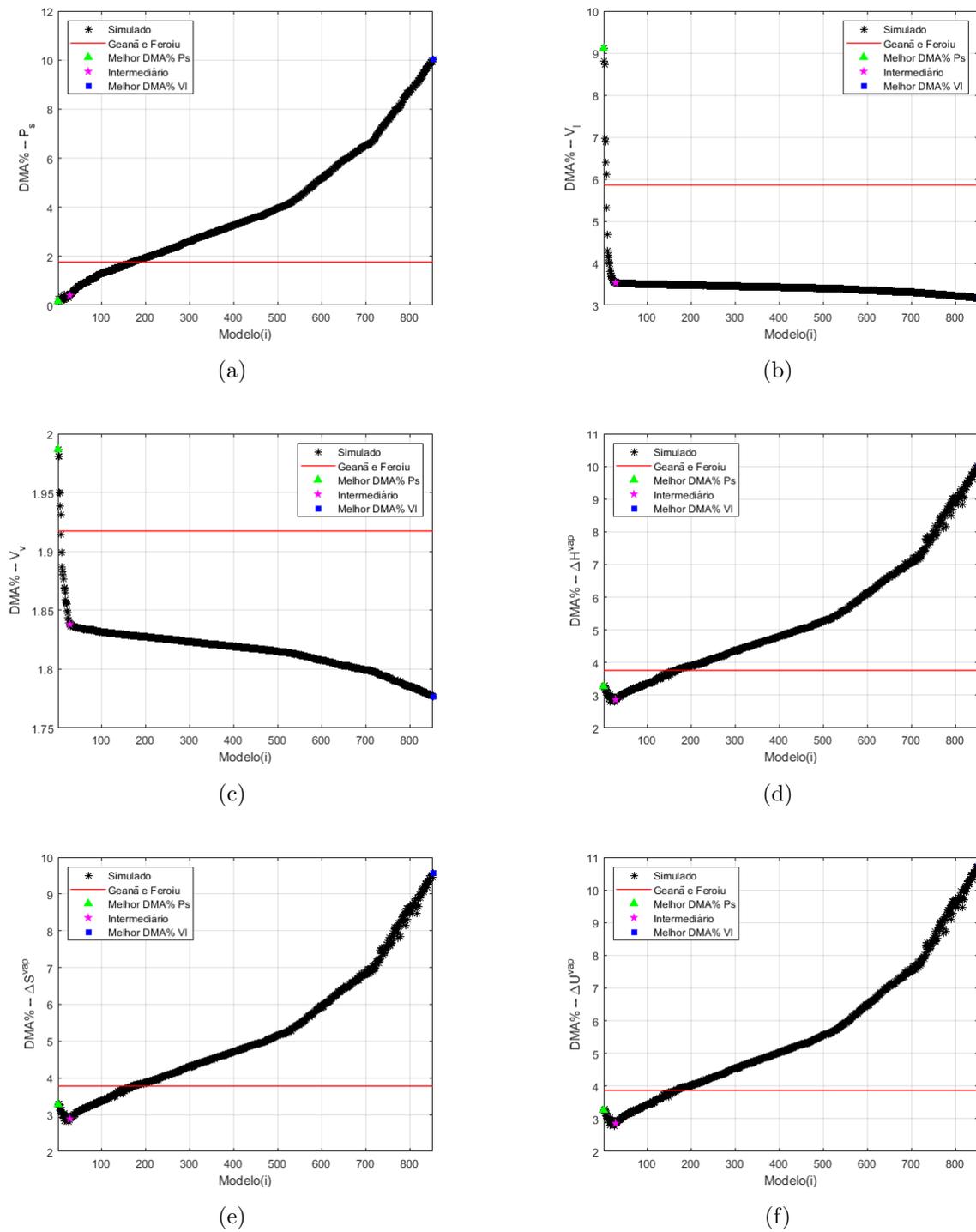
DMA% da pressão de vapor e intermediário; (iii) o volume de vapor saturado tem uma variação relativamente pequena no DMA% no intervalo considerado (DMA% $P_s \leq 10\%$ e DMA% $V_l \leq 10\%$), quando comparado com as demais propriedades termodinâmicas aqui apresentadas.

Os valores dos DMA% referentes ao conjunto de parâmetros de Geană e Feroiu para as propriedades termodinâmicas calculadas também são mostrados na Figura 7 (linha vermelha contínua) e observa-se como é possível selecionar no MOP diversos conjuntos de parâmetros que levam a erros menores em todos os casos. Resultados semelhantes foram obtidos para as demais substâncias.

Esse tipo de análise é vantajoso no que diz respeito à possibilidade do usuário final escolher um conjunto de parâmetros que atenda às necessidades específicas de uma determinada aplicação. Caso a otimização mono-objetivo fosse utilizada, seria necessário realizar diversas simulações, variando-se os pesos entre as funções-objetivo, até que o cenário desejado fosse alcançado.

De modo geral, os modelos na região do joelho de Pareto representam um bom compromisso entre essas propriedades termodinâmicas (para esse cenário de otimização

Figura 7 - DMA% de todos os pontos do COP para o dióxido de enxofre.



Fonte: A autora, 2022.

específico) e, portanto, nas tabelas a seguir são utilizados nos cálculos dos DMA% para as substâncias testadas. No Apêndice D são mostrados os resultados do cálculo de todas as propriedades termodinâmicas consideradas nesta Tese de Doutorado para os pontos extremos das regiões viáveis das frentes de Pareto, ou seja, melhor DMA% da pressão de saturação e melhor DMA% do volume de líquido saturado.

Na Tabela 7, o DMA% da pressão de saturação, dos volumes saturados e das propriedades de vaporização (entalpia, entropia e energia interna) são apresentados para os parâmetros obtidos via otimização multiobjetivo (intermediário) e os disponíveis na literatura (GEANĂ; FEROIU, 2000a). Para cada substância testada, os menores DMA% encontram-se destacados em negrito. Conforme pode ser visto, os novos parâmetros para a EOS GEOS3C apresentam desvios menores ou equivalentes para todas as propriedades termodinâmicas avaliadas.

Novamente, é importante frisar que existe a possibilidade do usuário final selecionar outros conjuntos de parâmetros que privilegiem uma dada propriedade de interesse, conforme mostrado na Figura 7. Contudo, tal seleção possivelmente virá acompanhada da deterioração na predição de (pelo menos) outra propriedade termodinâmica.

Na Figura 8, o comportamento da pressão de saturação para os parâmetros de Geană e Feroiu (2000a) e “Intermediário” em função da temperatura reduzida para o argônio é apresentado, assim como o erro relativo associado, calculado a partir da seguinte expressão

$$Erro\ relativo = \frac{Y_i^{EXP} - Y_i^{EOS}}{Y_i^{EXP}}, \quad (78)$$

onde Y_i^{EXP} e Y_i^{EOS} representam, respectivamente, o valor experimental e o valor calculado pela EOS de uma dada propriedade.

Nota-se que a EOS GEOS3C é capaz de reproduzir essa propriedade de maneira acurada em ambos os casos mostrados, sendo os erros relativos da ordem de 10^{-3} . Além disso, na Figura 8 (b) é possível observar que o desempenho de ambos os conjuntos de parâmetros tende a se tornar equivalente na região próxima ao ponto crítico.

Na Figura 9, o comportamento do volume de líquido saturado para os parâmetros de Geană e Feroiu (2000a) e “Intermediário” em função da temperatura reduzida para o argônio é apresentado, assim como o erro relativo associado. Nota-se que a EOS GEOS3C é capaz de reproduzir essa propriedade de maneira acurada em ambos os casos mostrados, sendo os erros relativos da ordem de 10^{-2} . Observa-se, porém, que nas regiões próximas ao ponto triplo e ao ponto crítico o volume de líquido saturado previsto pela EOS tende a ser maior do que o experimental.

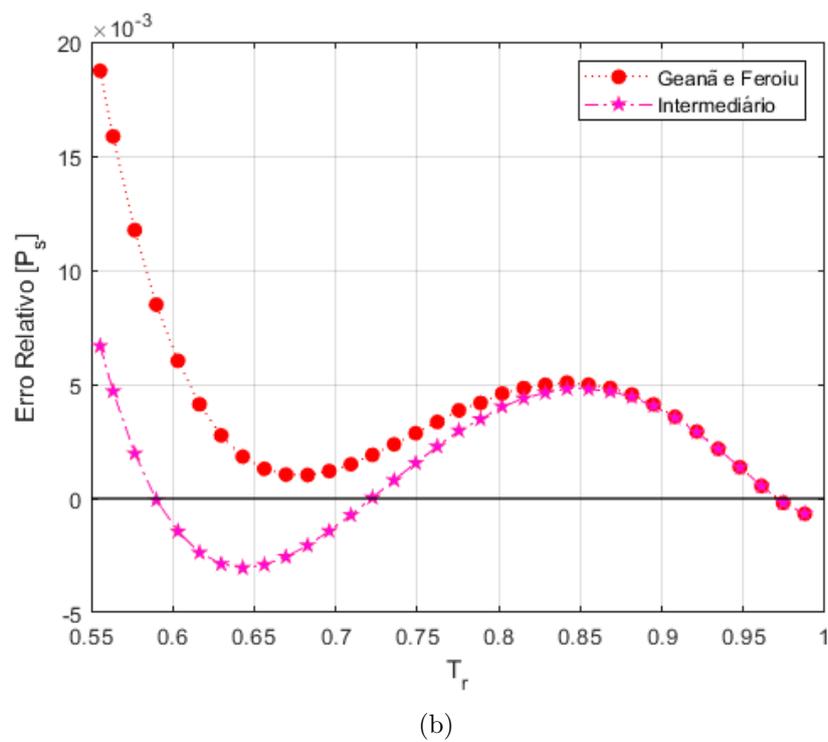
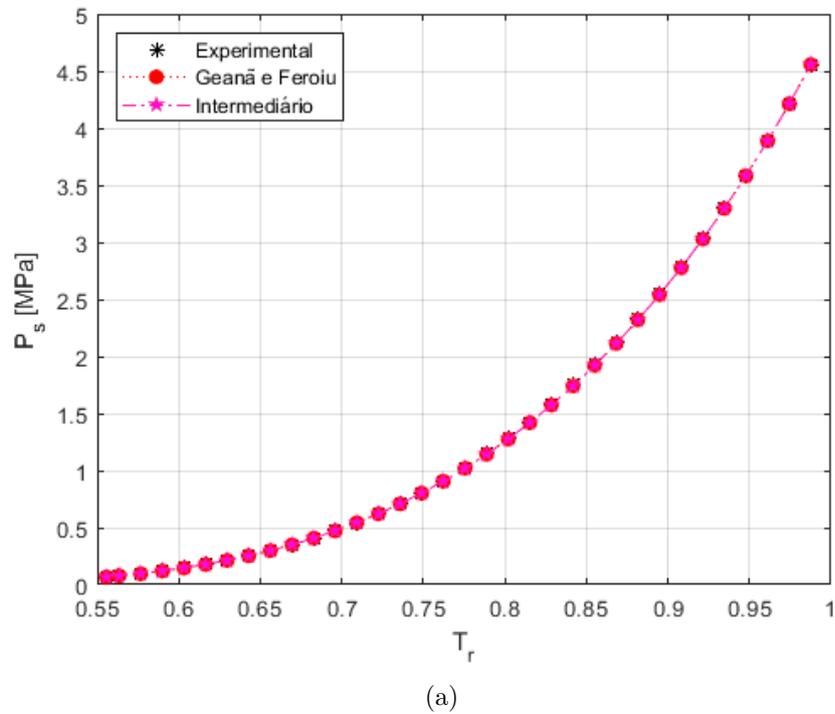
Tabela 7 - DMA% das propriedades termodinâmicas do MOP, do volume de vapor saturado e das propriedades de vaporização, considerando o ponto do joelho de Pareto e o de Geană e Ferioiu.

Substância	P_s		V_l		V_v		ΔH^{vap}		ΔS^{vap}		ΔU^{vap}	
	ITM	GF	ITM	GF	ITM	GF	ITM	GF	ITM	GF	ITM	GF
Acetona	1,2449	2,3972	6,1817	6,9179	1,5021	1,4772	1,9577	2,6791	2,0060	2,5932	1,9953	2,7669
Água	1,0260	0,9536	2,8256	5,4105	1,7617	1,7202	2,8858	2,6794	2,8701	2,6767	2,9771	2,7629
Argônio	0,3155	0,4226	1,7433	1,7540	2,4778	2,4953	3,4477	3,3216	3,4521	3,3293	3,4789	3,3249
Benzeno	0,3159	0,4621	3,4603	3,5453	2,4479	2,4176	2,7778	2,8108	2,8038	2,8328	2,7646	2,8116
Dióxido de Carbono	0,2482	0,3043	1,4587	1,8311	3,6880	3,5853	4,8864	4,9087	4,8910	4,9031	4,9161	4,9809
Dióxido de Enxofre	0,2659	1,7659	3,5450	5,8607	1,8396	1,9173	2,7469	3,7597	2,7559	3,7792	2,7269	3,8694
Etano	0,4044	0,6293	3,9507	4,3124	1,7398	1,7041	1,8716	1,9069	1,9201	1,9393	1,8384	1,8835
Etanol	1,7010	1,7828	3,5999	4,3332	3,8986	3,8609	4,0404	4,0864	4,1371	4,1887	3,9659	4,0290
Etileno	1,1565	0,6272	3,5387	3,5409	1,7438	1,7578	1,8956	2,0318	1,9203	2,0659	1,8727	2,0116
Flúor	0,7565	1,6227	3,0005	3,0121	1,9764	1,9819	1,9667	2,1957	2,0458	2,2210	1,9145	2,1765
Hélio	0,1333	1,6370	0,6161	0,9752	3,0214	2,9808	3,9869	4,1970	3,9599	4,1180	4,0255	4,4712
Hidrogênio	0,6927	2,6288	1,2262	1,3962	1,8094	1,8775	2,1385	1,8925	2,2443	1,7868	2,1200	1,7904
Metano	0,2818	0,3064	2,3286	2,4644	2,6224	2,5914	4,2898	4,2409	4,3102	4,2587	4,2962	4,2529
Metanol	3,3293	24,0677	5,7101	7,3386	3,1236	3,1136	4,2311	7,6440	4,3876	7,1213	4,2356	7,8104
Monóxido de Carbono	0,5397	0,5326	1,5933	3,3502	1,9762	2,0630	2,7544	3,0006	2,7829	3,0230	2,7624	3,0110
Nitrogênio	0,3325	0,3872	2,2549	2,2690	2,4870	2,4789	3,3136	3,2810	3,3368	3,3021	3,3079	3,2716
Óxido Nitroso	0,0788	4,1408	2,4070	2,6961	2,6333	2,5894	3,3857	8,9030	3,3806	8,4936	3,4023	9,5798
Oxigênio	0,6924	0,5415	3,1557	3,2301	1,6891	1,7036	1,6946	1,8510	1,7616	1,9053	1,6442	1,8146
Propileno	0,5923	32,9892	4,1917	10,2771	1,6058	1,7424	1,9218	6,8698	1,9790	5,9283	1,8808	7,1210
Sulfato de Hidrogênio	0,8473	5,8471	2,8228	4,0815	4,1838	4,2345	7,0723	10,9553	7,1210	10,4743	7,0783	11,3392

Legenda: ITM - intermediário e GF - Geană e Ferioiu (2000a).

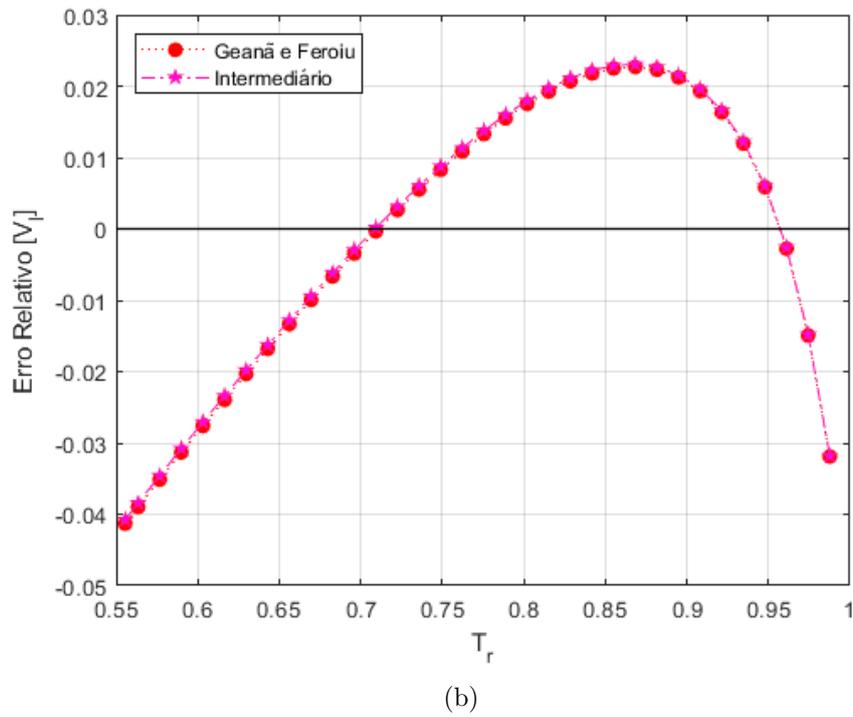
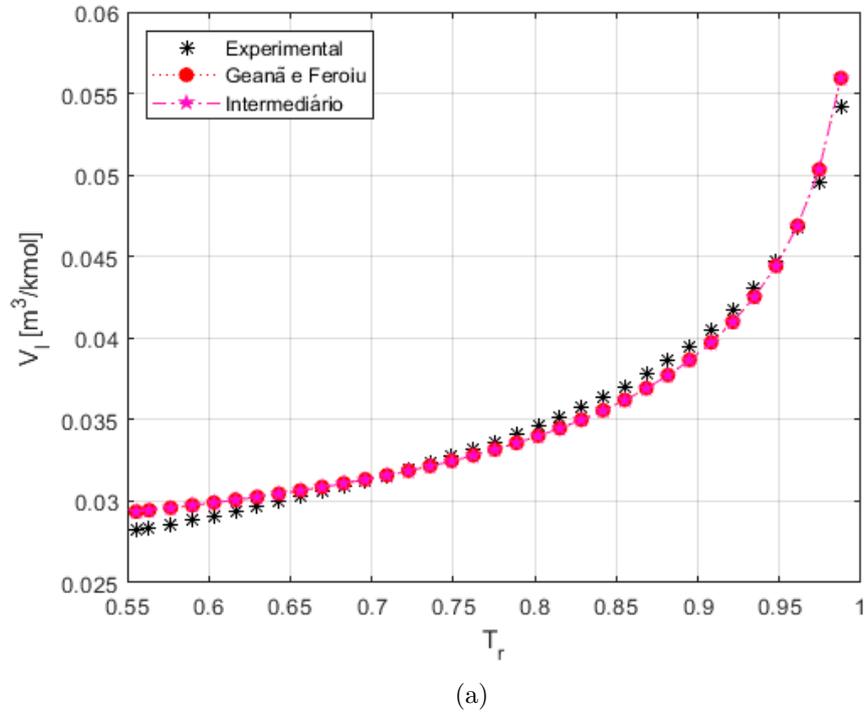
Fonte: A autora, 2022.

Figura 8 - Comportamento da pressão de saturação em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o argônio.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 9 - Comportamento do volume de líquido saturado em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o argônio.



Fonte: A autora, 2022.

Na Figura 10, o comportamento do volume de vapor saturado para os parâmetros de Geană e Feroiu (2000a) e “Intermediário” em função da temperatura reduzida para o etano é apresentado, assim como o erro relativo associado. Nota-se que a EOS GEOS3C é capaz de reproduzir essa propriedade de maneira acurada em ambos os casos mostrados, sendo os erros relativos da ordem de 10^{-2} a 10^{-1} . Mais uma vez, os erros tendem a aumentar na região próxima ao ponto crítico.

Na Figura 11, o comportamento da entalpia de vaporização para os parâmetros de Geană e Feroiu (2000a) e “Intermediário” em função da temperatura reduzida para o etano é apresentado, assim como o erro relativo associado. Nota-se que a EOS GEOS3C é capaz de reproduzir essa propriedade de maneira acurada em ambos os casos mostrados, sendo os erros relativos da ordem de 10^{-2} a 10^{-1} (próximo ao ponto crítico).

Na Figura 12, o comportamento da entropia de vaporização para os parâmetros de Geană e Feroiu (2000a) e “Intermediário” em função da temperatura reduzida para o nitrogênio é apresentado, assim como o erro relativo associado. Novamente, a EOS GEOS3C mostrou-se capaz de reproduzir essa propriedade de maneira acurada em ambos os casos mostrados, sendo os erros relativos da ordem de 10^{-2} a 10^{-1} (próximo ao ponto crítico).

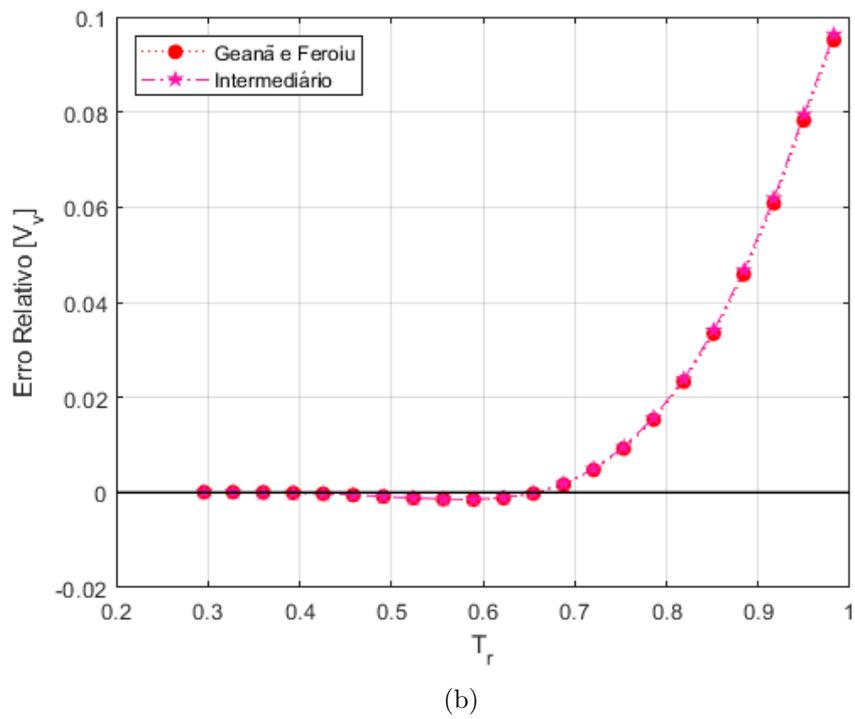
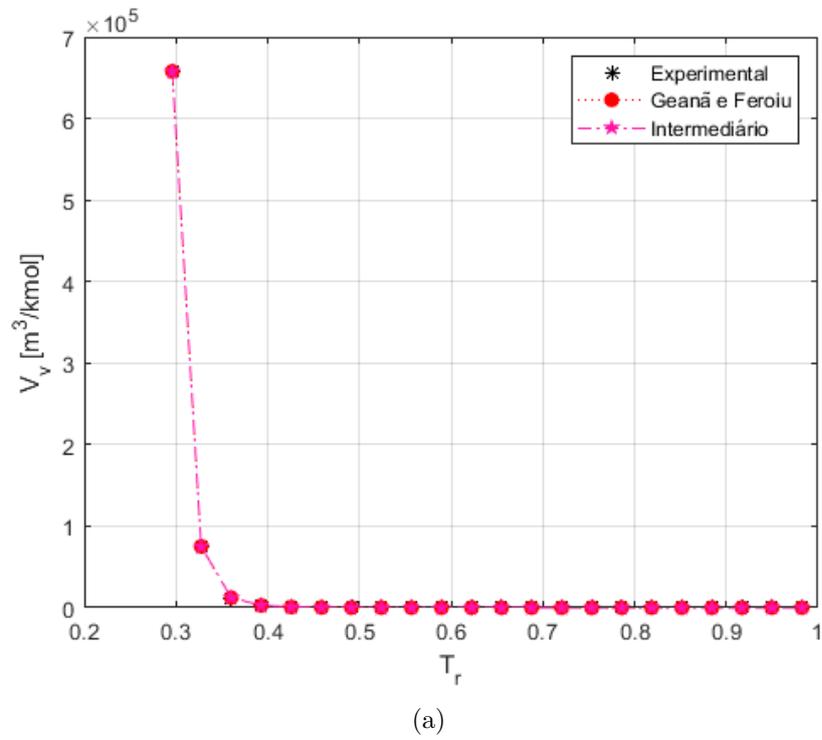
Na Figura 13, o comportamento da energia interna de vaporização para os parâmetros de Geană e Feroiu (2000a) e “Intermediário” em função da temperatura reduzida para o nitrogênio é apresentado, assim como o erro relativo associado. Mais uma vez, a EOS GEOS3C mostrou-se capaz de reproduzir essa propriedade de maneira acurada em ambos os casos mostrados, sendo os erros relativos da ordem de 10^{-2} a 10^{-1} (próximo ao ponto crítico).

Conforme já mencionado, um problema comum entre as equações cúbicas de estado está no fato de que todas apresentam desvios relativamente altos perto do ponto crítico, no qual os estados de líquido e de vapor saturados são idênticos, especialmente para as equações com apenas dois parâmetros (VALDERRAMA; ALFARO, 2000). Esse fato é esperado de qualquer equação cúbica que prediz um único fator de compressibilidade crítico, Z_c , para cumprir a propriedade de continuidade da isoterma crítica no ponto crítico. Isso é, quando a condição matemática $(\partial P/\partial V)_T = (\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$ é aplicada no ponto crítico.

6.4.1 Propriedades dependentes da derivada segunda da função alfa de correção da temperatura

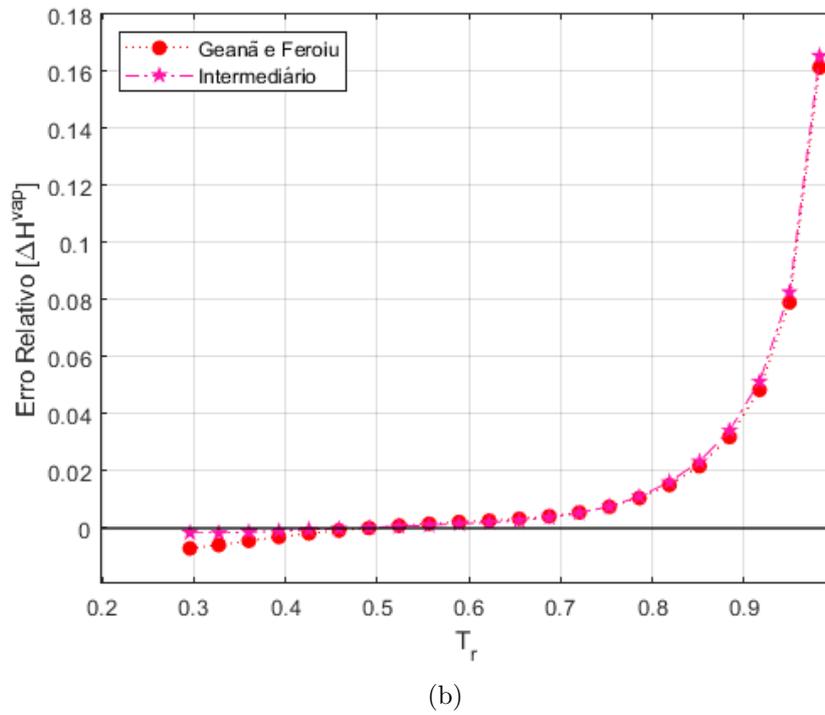
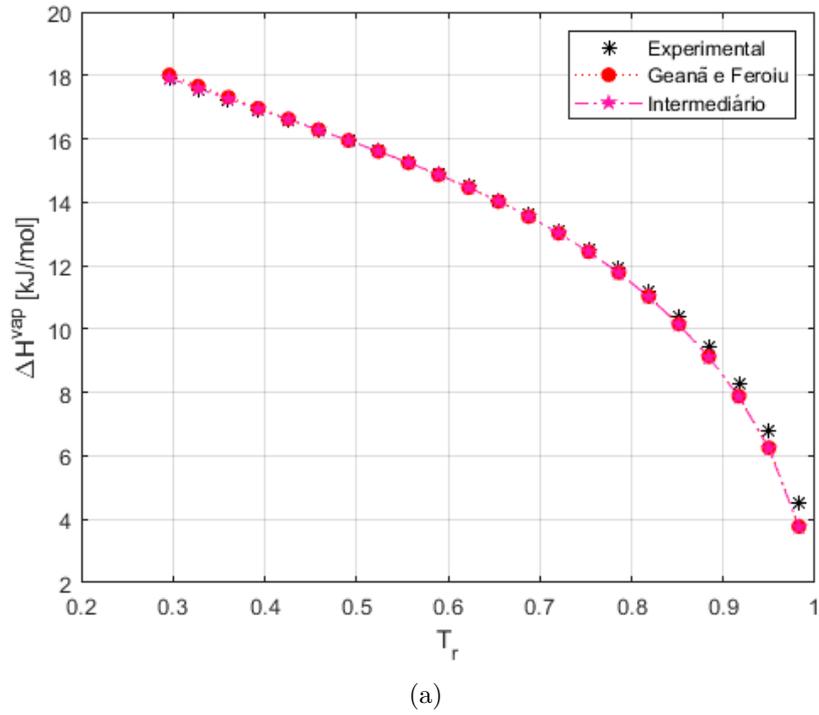
Nas Figuras 14 e 15, o comportamento das capacidades caloríficas a pressão e a volume constantes de vaporização, respectivamente, para os parâmetros de Geană e Feroiu (2000a) e “Intermediário” em função da temperatura reduzida para o dióxido de

Figura 10 - Comportamento do volume de vapor saturado em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o etano.



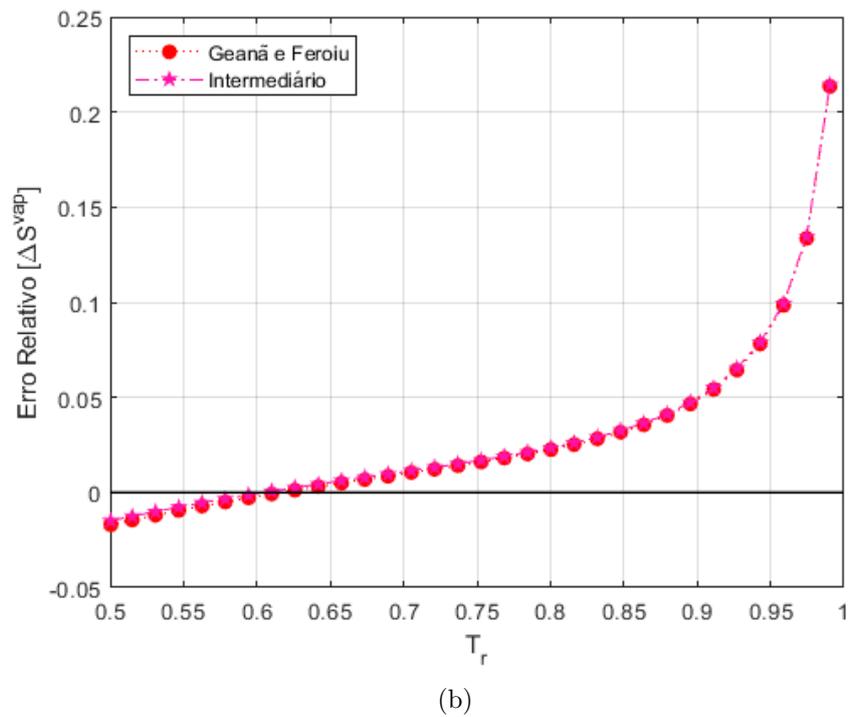
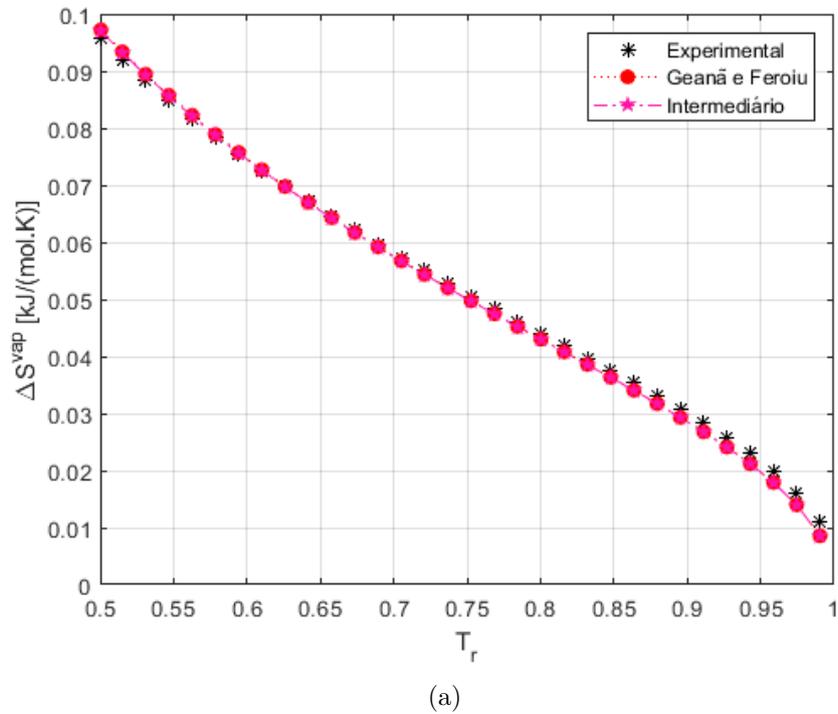
Fonte: A autora, 2022.

Figura 11 - Comportamento da entalpia de vaporização em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o etano.



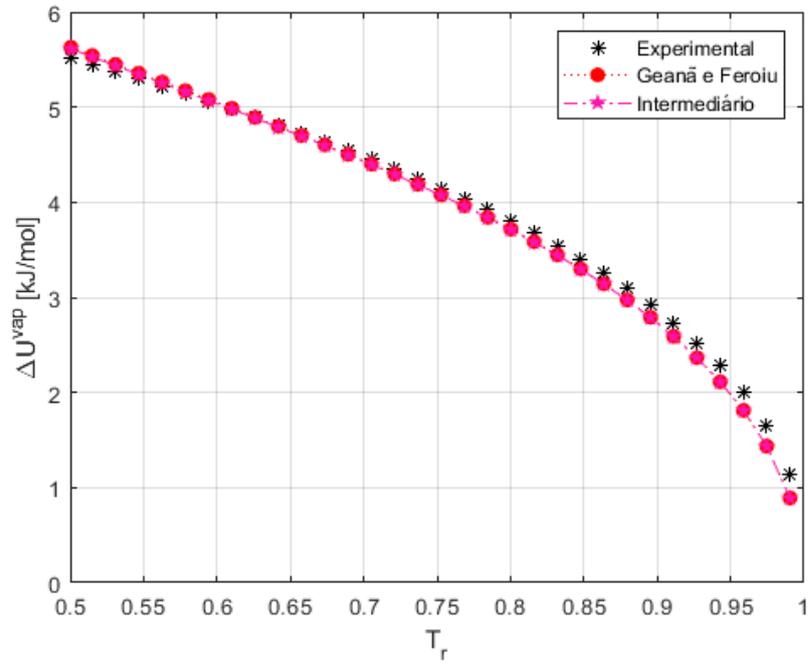
Fonte: A autora, 2022.

Figura 12 - Comportamento da entropia de vaporização em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o nitrogênio.

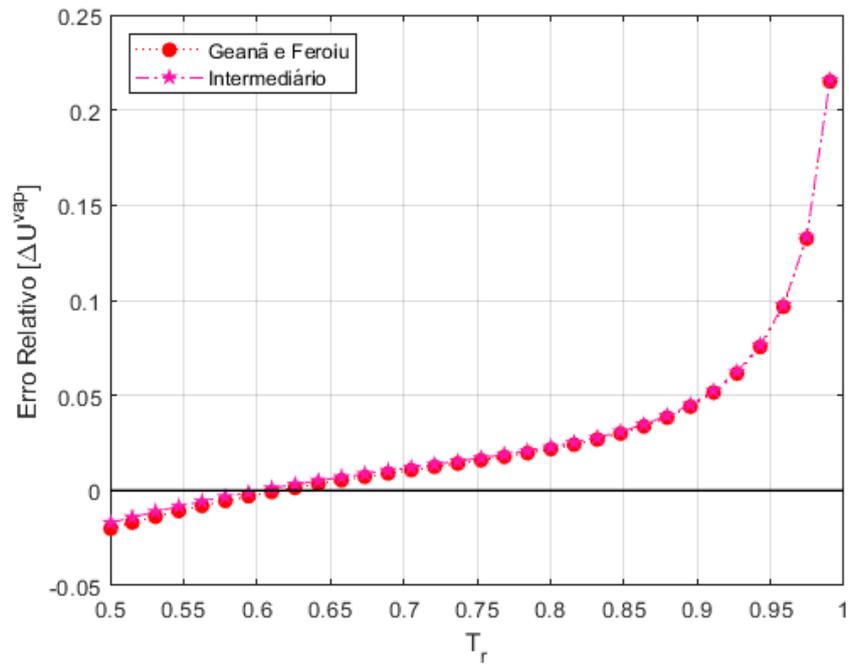


Fonte: A autora, 2022.

Figura 13 - Comportamento da energia interna de vaporização em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o nitrogênio.



(a)



(b)

Fonte: A autora, 2022.

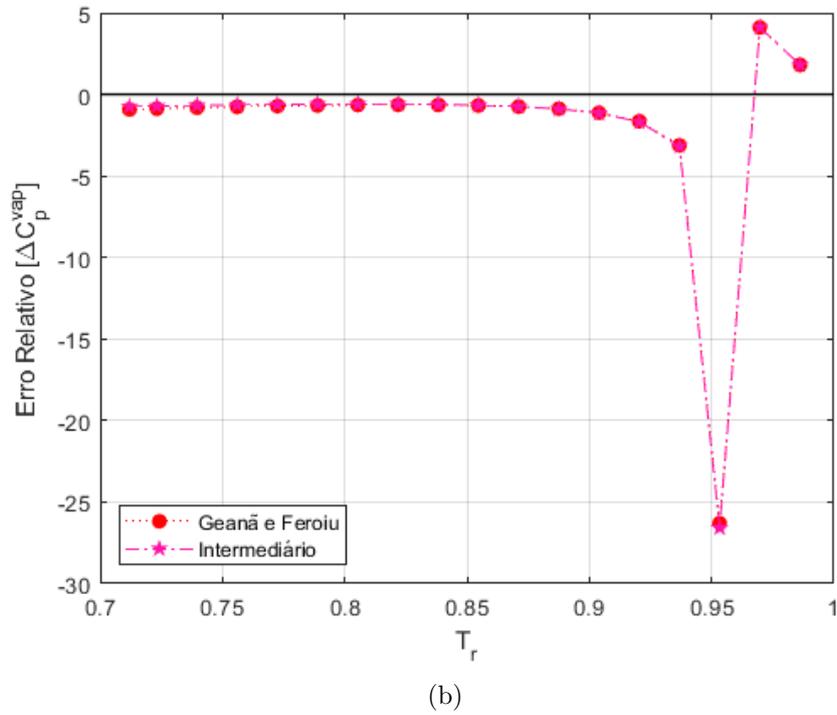
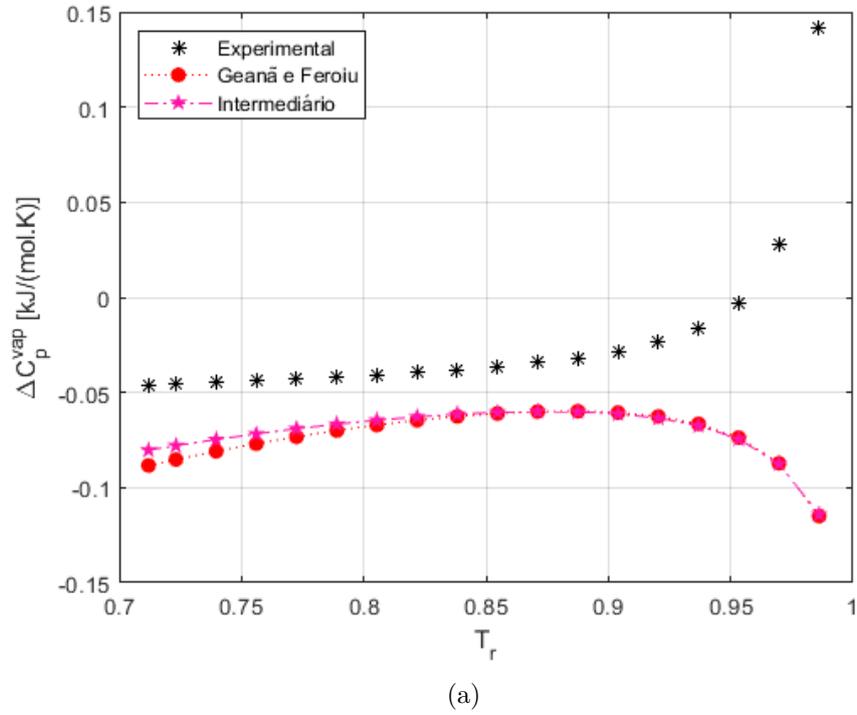
carbono são apresentados, assim como os erros relativos associados. Nesse caso, nota-se uma diferença significativa entre os dados experimentais e os valores calculados pela EOS, com os erros relativos variando de -26,580 a 4,120, no primeiro caso, e -39,110 a 7,015, no segundo caso.

De modo geral, os parâmetros característicos na maioria das EOS são ajustados exclusivamente a dados de equilíbrio de fases, para obter a melhor representação possível do equilíbrio líquido-vapor (VLE - *Vapor Liquid Equilibrium*). Embora as previsões do VLE sejam de importância primordial para fins práticos, verifica-se que esses parâmetros fornecem estimativas ruins para as propriedades termodinâmicas dependentes da derivada segunda da função de temperatura (excesso de entalpia, capacidades caloríficas, coeficiente de Joule Thomson e assim por diante). Ademais, o contrário também acontece, ou seja, parâmetros ajustados com as propriedades termodinâmicas citadas não conseguem descrever simultaneamente o equilíbrio de fases (PUNNAPALA; VARGAS; ELKAMEL, 2013).

Logo, tais resultados já eram esperados. Os gráficos são apresentados apenas com o intuito de mostrar ao leitor uma limitação das parametrizações existentes da EOS GEOS3C (já que os resultados são ruins tanto para os parâmetros obtidos via otimização multiobjetivo quanto para os disponíveis no trabalho de Geană e Feroiu (2000a)).

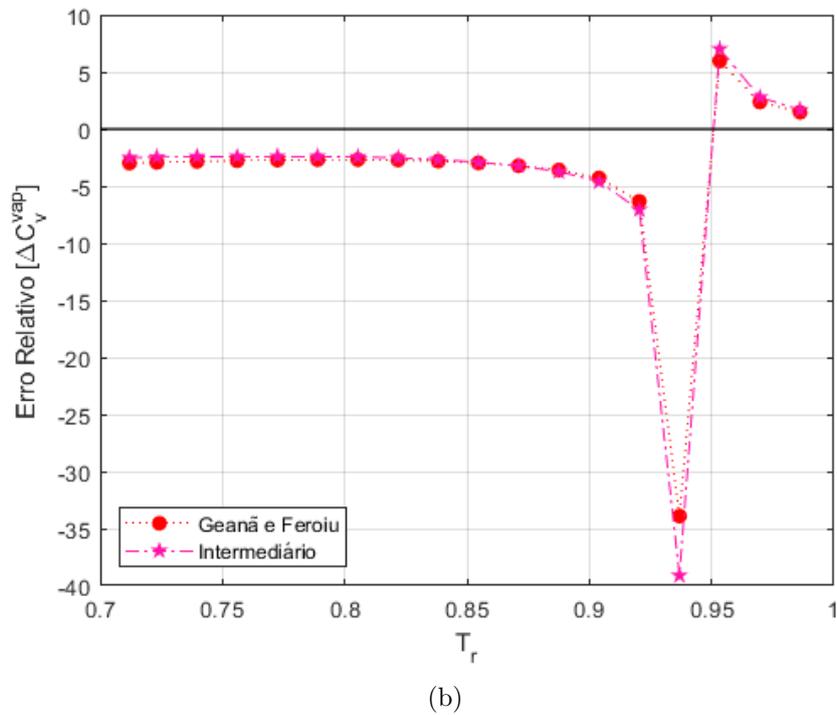
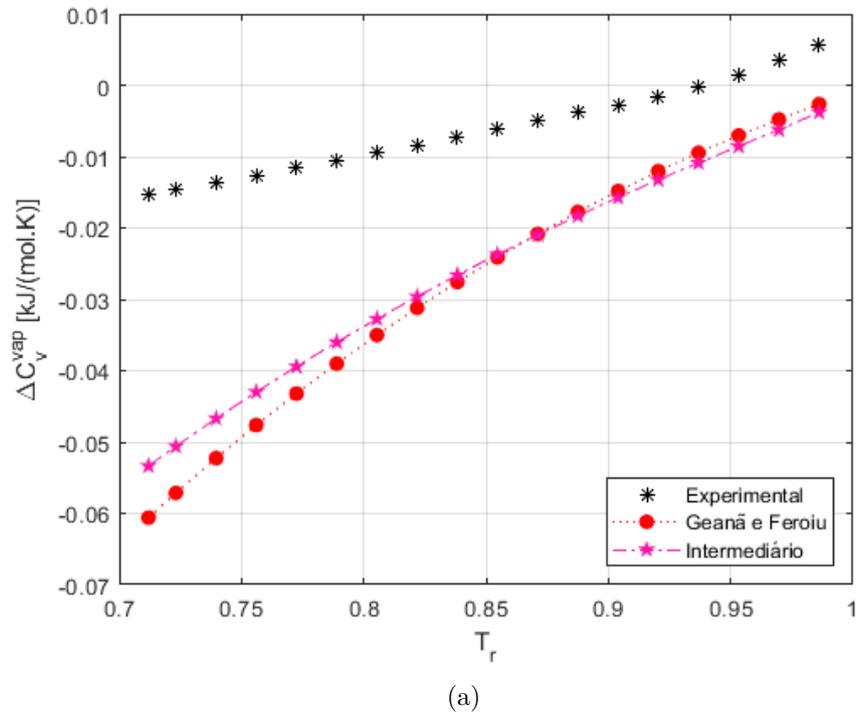
Os valores dos DMA% para essas propriedades termodinâmicas podem ser vistos na Tabela 8, considerando novamente os parâmetros obtidos via otimização multiobjetivo (intermediário) e os disponíveis na literatura (GEANĂ; FERUIU, 2000a). Os menores DMA% encontram-se destacados em negrito para cada substância testada. Mais uma vez, nota-se que os novos parâmetros para a EOS GEOS3C apresentam desvios menores ou equivalentes para todas as propriedades termodinâmicas avaliadas.

Figura 14 - Comportamento da capacidade calorífica isobárica em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o dióxido de carbono.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 15 - Comportamento da capacidade calorífica isocórica em função da temperatura reduzida, com o respectivo erro relativo associado, para o dióxido de carbono.



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 8 - DMA% das propriedades termodinâmicas dependentes da derivada segunda da função de temperatura considerando o ponto do joelho de Pareto e o de Geană e Feroiu.

Substância	C_p^l		C_p^v		C_v^l		C_v^v	
	ITM	GF	ITM	GF	ITM	GF	ITM	GF
Acetona	53,6730	57,6481	94,9230	94,8145	59,0163	64,7243	87,8941	87,8629
Água	34,2413	33,4366	91,3557	91,3176	47,4316	47,4316	73,7283	73,8822
Argônio	21,9092	21,5921	75,5860	75,4531	25,9220	24,5266	43,7396	43,4875
Benzeno	59,1724	58,9785	92,9365	92,9263	67,8529	67,6908	91,0893	91,1275
Dióxido de Carbono	15,3100	14,0329	74,0076	73,8363	31,2964	36,8779	70,4378	70,6363
Dióxido de Enxofre	32,7026	27,9763	85,9165	86,3442	31,9977	24,6649	75,4564	75,4251
Etano	46,1204	45,2917	89,3929	89,3628	43,2347	42,3635	75,4527	75,5469
Etanol	42,3599	41,3687	89,0242	88,9893	61,1136	60,2235	87,1834	87,3147
Etileno	40,0431	38,2928	87,8132	87,8366	33,7106	30,9031	70,1778	70,1348
Flúor	37,8947	38,5653	85,4259	85,5075	25,5011	26,4722	62,2946	62,3455
Hélio	110,8926	111,5260	80,6106	80,9545	80,7750	82,5213	41,9102	42,5898
Hidrogênio	75,6866	80,0021	81,7841	81,4374	63,6838	68,8031	42,0375	41,3425
Metano	38,4597	38,4335	81,2701	81,2361	40,2515	40,5802	69,0055	69,1317
Metanol	49,2591	86,3262	94,9719	94,9392	67,9982	110,9083	87,3762	87,0001
Monóxido de Carbono	29,5228	29,0320	80,6289	80,7193	28,9931	26,4938	64,1238	63,8120
Nitrogênio	32,4936	32,1178	80,4865	80,4479	24,6147	24,3148	62,8957	62,8982
Óxido Nitroso	28,3641	27,8657	80,7656	80,2088	24,1267	72,2731	70,8069	69,9360
Oxigênio	41,8553	40,9696	86,5071	86,5562	31,2176	29,6206	63,0109	62,9839
Propileno	47,9684	31,7496	89,1499	89,4774	47,6094	44,5548	81,0176	80,7638
Sulfato de Hidrogênio	31,9617	21,6262	82,7671	82,5674	29,3643	43,0414	69,1269	68,3642

Legenda: ITM - intermediário e GF - Geană e Feroiu (2000a).

Fonte: A autora, 2022.

6.5 Acréscimo de outras propriedades termodinâmicas no MOP

Como os parâmetros das funções de temperatura costumam ser ajustados apenas aos dados de pressão de vapor e de volume de líquido saturado, cujos cálculos usando uma EOS não envolvem as derivadas das mesmas, essa prática pode levar à estimação de parâmetros inadequados para a reprodução de propriedades termodinâmicas que envolvem as derivadas primeira e segunda das funções de temperatura. Uma forma de evitar que isso ocorra, é através da incorporação dessas propriedades no ajuste de parâmetros a dados experimentais, como no trabalho de Privat et al. (2015).

Assim, inicialmente, optou-se por acrescentar a entalpia de vaporização no MOP, com uma função-objetivo da forma da Equação (35), sendo os valores de $\Delta H_i^{vap^{EOS}}$ calculados a partir das expressões apresentadas no Capítulo 5 para a EOS GEOS3C. Os resultados da otimização multiobjetivo, ou seja, a frente e o conjunto ótimo de Pareto (sem corte) da água são mostrados, respectivamente, nas Figuras 16 e 18.

Vale a pena lembrar que nessa seção são utilizados apenas os dados experimentais do *Handbook* de Green e Perry (2008) no ajuste de parâmetros do modelo para todas as substâncias testadas (e não as correlações de Riedel e de Rackett).

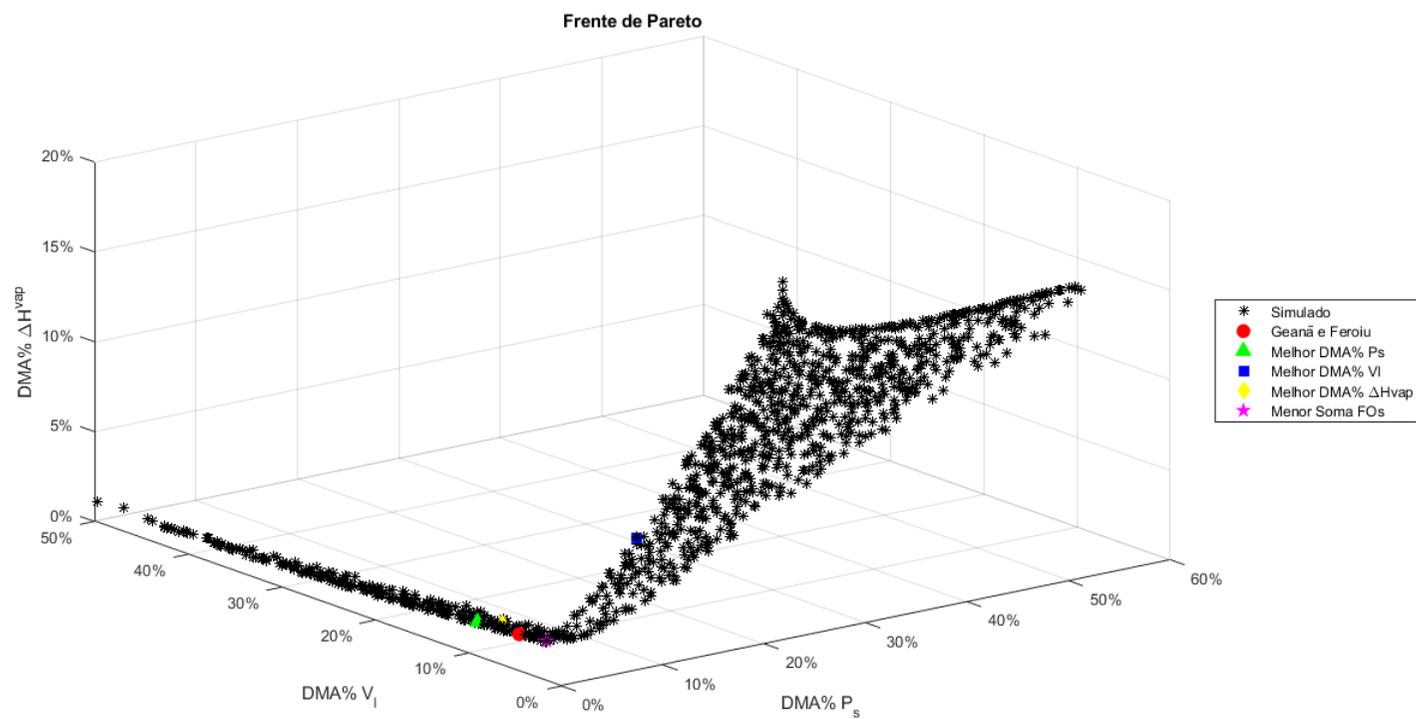
Conforme pode ser visto na Figura 16, a frente de Pareto apresenta uma estrutura triangular, composta por retas que correspondem basicamente a compromissos entre apenas duas funções-objetivo, enquanto para a terceira são aceitos desvios altos, e pelo “centro” da estrutura, onde são obtidos compromissos razoáveis entre os três objetivos.

Na Figura 17 são mostradas as planificações $P_s \times V_l$, em (a), e $P_s \times \Delta H^{vap}$, em (b), da frente de Pareto para esse cenário de otimização, com destaque para a região viável (onde os desvios médios absolutos percentuais das propriedades consideradas são menores ou iguais a 10%). A planificação $V_l \times \Delta H^{vap}$ (não mostrada aqui) possui um comportamento similar ao da Figura 17 (a).

Em destaque nas Figuras 16 e 17 estão os pontos correspondentes ao melhor DMA% da pressão de saturação, melhor DMA% do volume de líquido saturado, melhor DMA% da entalpia de vaporização e menor soma das funções-objetivo na região viável da FP. Mais uma vez, os valores ótimos obtidos para as propriedades separadamente não coincidem (o que já era esperado). Ademais, o modelo da literatura (Geană e Feriui) também é apresentado e nota-se que ele representa uma solução dominada.

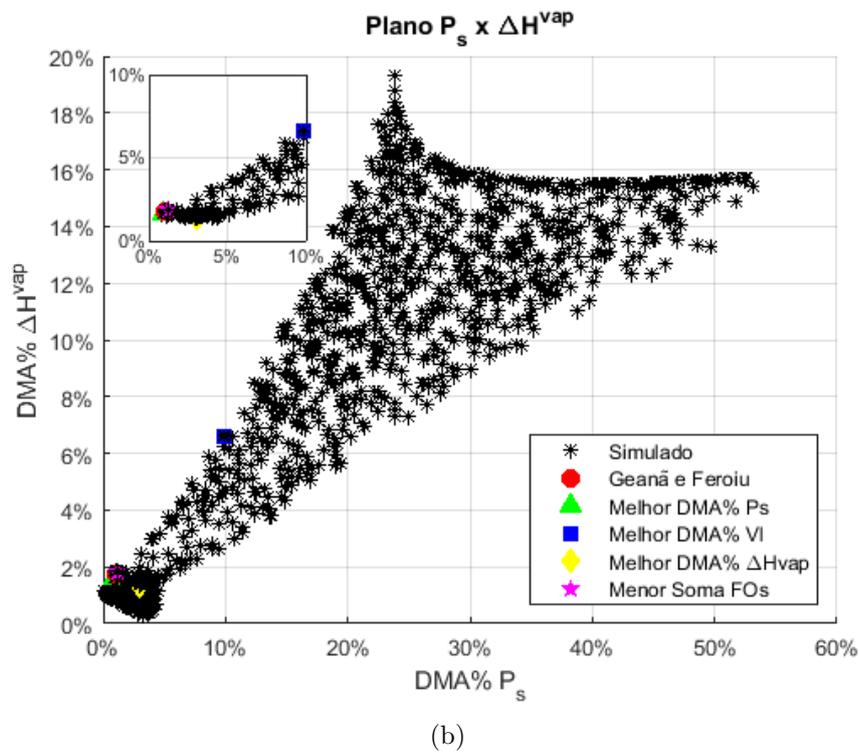
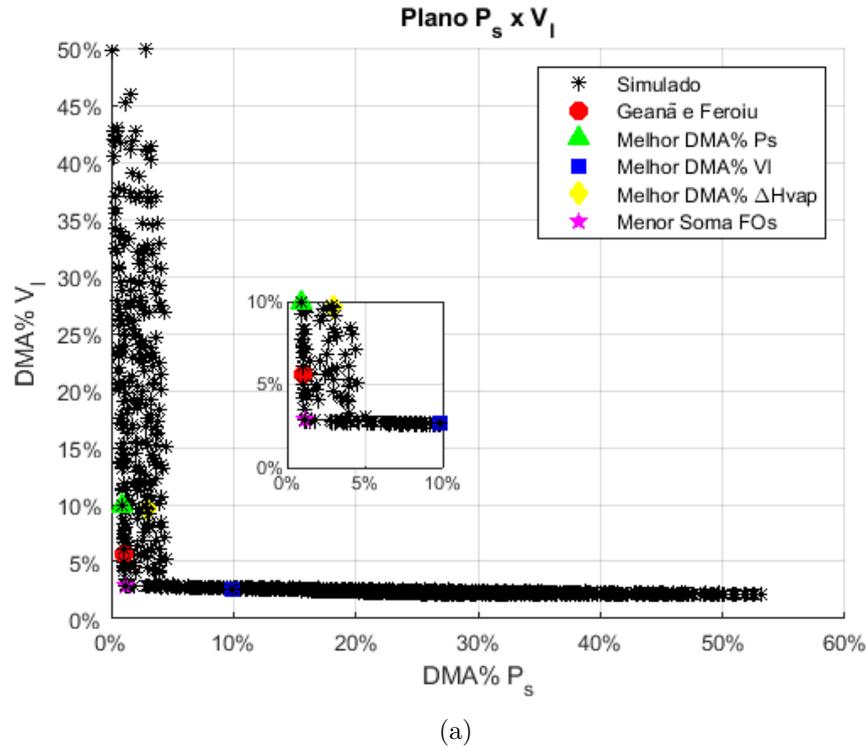
O COP (Fig. 18) apresenta um comportamento semelhante ao da frente de Pareto (Fig. 16). Suas planificações podem ser vistas na Figura 19, sendo (a) o plano $C_1 \times C_3$ e (b) o plano $C_2 \times C_3$. Nota-se que a forma de ambas as curvas é semelhante ao cenário de otimização bi-critério (Figuras 4 (c) e (e)). Porém, novos modelos são obtidos para o cenário de otimização atual, que correspondem a compromissos entre os três objetivos considerados (P_s , V_l e ΔH^{vap}).

Figura 16 - Frente de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: P_s , V_l e ΔH^{vap} .



Fonte: A autora, 2022.

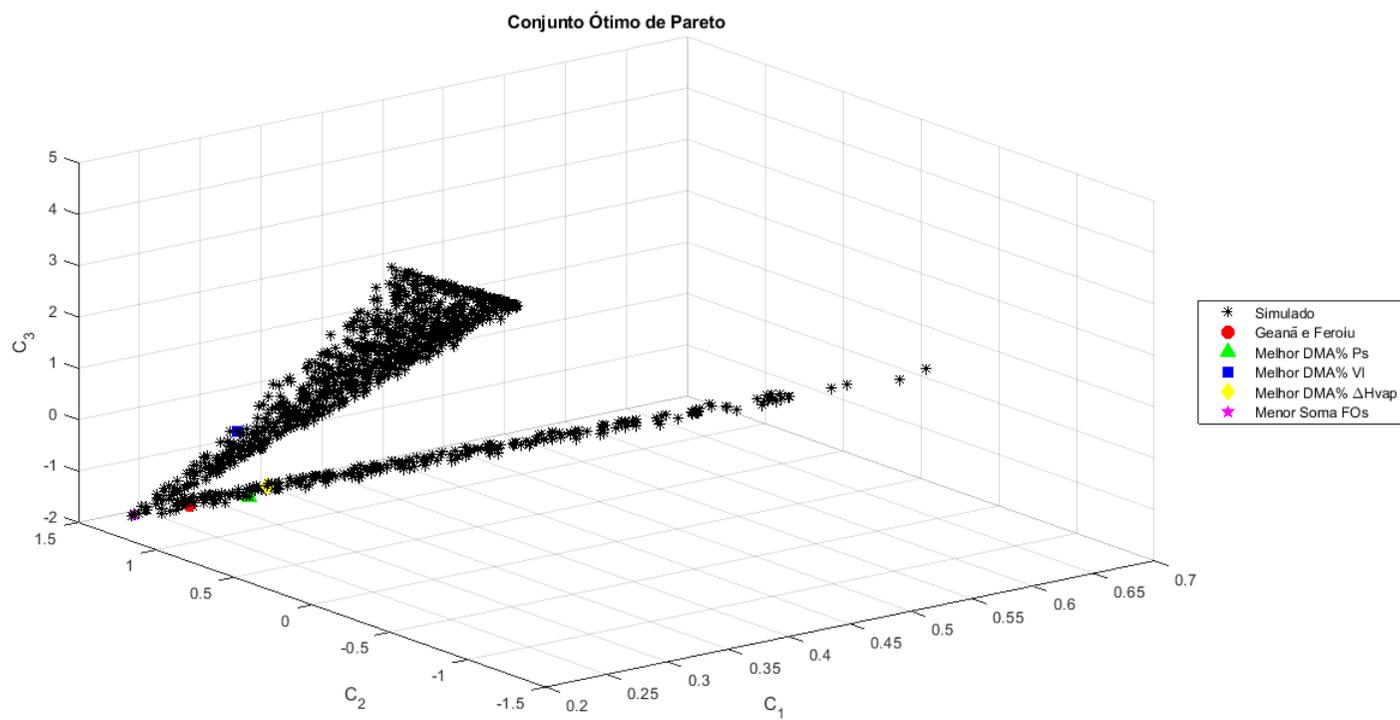
Figura 17 - Planificações da frente de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: P_s , V_l e ΔH^{vap} .



Fonte: A autora, 2022.

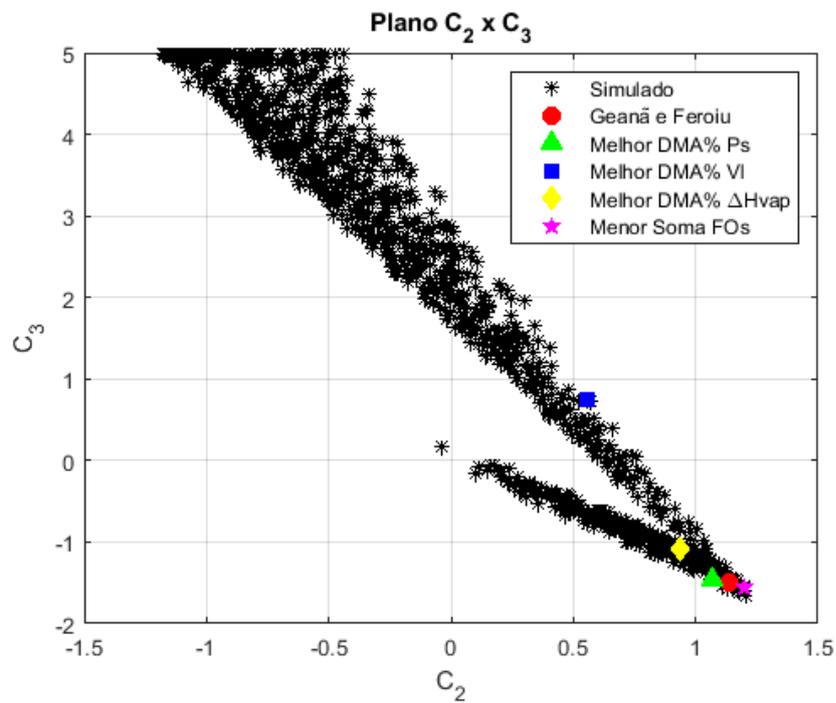
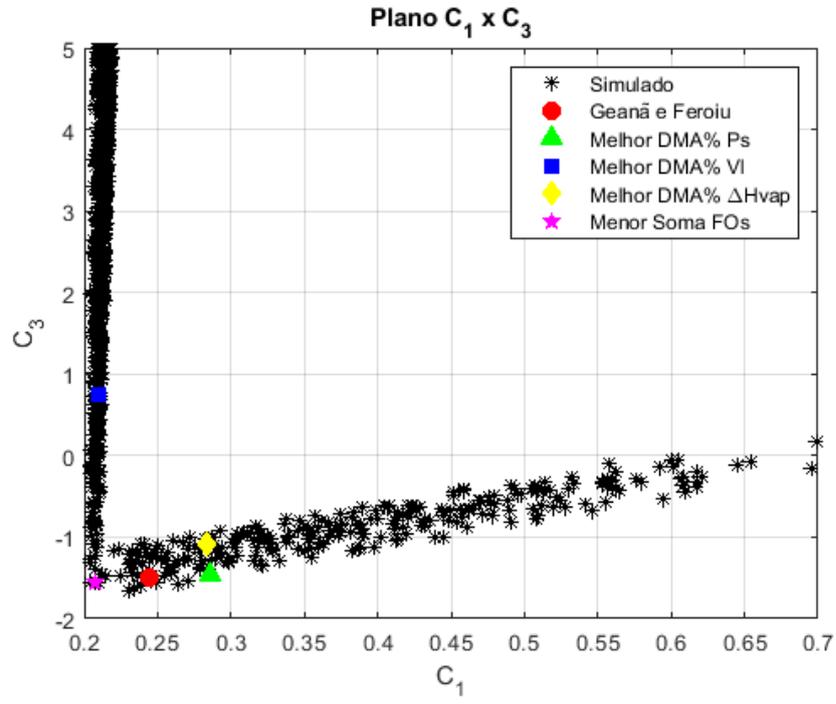
Figura 18 - Conjunto ótimo de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo:

$$P_s, V_l \text{ e } \Delta H^{vap}.$$



Fonte: A autora, 2022.

Figura 19 - Planificações do conjunto ótimo de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: P_s , V_l e ΔH^{vap} .



Fonte: A autora, 2022.

E, finalmente, o volume de vapor saturado é acrescentado no MOP, com uma função-objetivo da forma da Equação (35), sendo os valores de $V_{v,i}^{EOS}$ calculados a partir da Equação (54). Vale a pena ressaltar que o volume de vapor saturado está presente no cálculo de todas as propriedades de vaporização e, portanto, espera-se que a sua incorporação no MOP leve a uma melhoria nos erros associados à essas propriedades também.

A Figura 20 mostra parte dos pontos ótimos de Pareto no espaço-objetivo para a água, considerando quatro funções-objetivo: pressão de saturação, volume de líquido saturado, volume de vapor saturado e entalpia de vaporização. Para visualizar todos os quatro objetivos simultaneamente, eles são plotados em relação a Modelo(i) (semelhante ao que foi feito na Seção 6.4). Ou seja, Modelo(i) variando de $1 \leq i \leq 25$ correspondem à diferentes modelos obtidos no MOP no espaço-objetivo que satisfazem ao critério de corte $DMA\% Y \leq 5\%$, sendo Y uma das quatro propriedades termodinâmicas consideradas.

Nota-se que é possível manter os DMA% para a pressão de saturação, os volumes saturados e a entalpia de vaporização abaixo de 3%, sendo viável atingir valores ainda menores para P_s , V_v e ΔH^{vap} . Um bom compromisso entre as quatro propriedades termodinâmicas é o modelo de número 3 ($C_1 = 0,2127$, $C_2 = 1,2260$ e $C_3 = -1,6601$), correspondente ao ponto de menor soma das funções-objetivo, com DMA% de 1,0898 para a pressão de saturação, 2,9390 para o volume de líquido saturado, 1,7710 para o volume de vapor saturado e 1,8865 para a entalpia de vaporização.

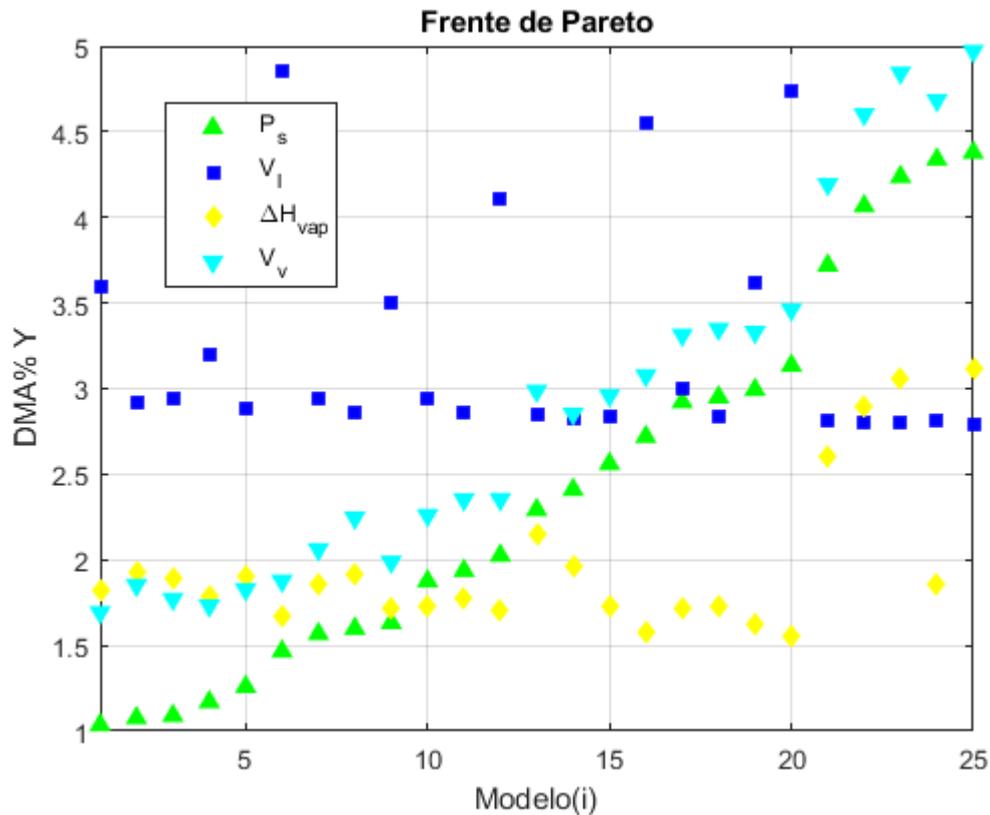
O conjunto ótimo de Pareto referente a esse cenário de otimização pode ser visto na Figura 21. Nota-se que ele possui uma forma semelhante ao COP obtido para o cenário de otimização apresentado anteriormente (Fig. 18: $P_s-V_l-\Delta H^{vap}$).

Em destaque na Figura 21 estão os pontos correspondentes ao melhor DMA% da pressão de saturação, melhor DMA% do volume de líquido saturado, melhor DMA% do volume de vapor saturado, melhor DMA% da entalpia de vaporização e menor soma das funções-objetivo na região viável da FP. Mais uma vez, os valores ótimos obtidos para as propriedades separadamente não coincidem (o que já era esperado). Ademais, o modelo da literatura (Geană e Feroiu) também é apresentado e nota-se que ele representa uma solução dominada.

Os DMA% da pressão de saturação, dos volumes saturados e das propriedades de vaporização foram recalculados segundo os novos conjuntos ótimos de Pareto obtidos para os dois últimos cenários de otimização apresentados ($P_s-V_l-\Delta H^{vap}$ e $P_s-V_l-V_v-\Delta H^{vap}$). Seus valores podem ser vistos na Tabela 9. Para cada substância testada, os menores DMA% encontram-se destacados em negrito. Caso não haja um valor em destaque nas colunas referentes à cada propriedade termodinâmica mostrada, isso significa que os menores DMA% obtidos correspondem aos do cenário de otimização bi-critério (vide Tabela 7).

O COP utilizado na geração desses resultados, escolhendo como solução preferencial para implementação o ponto correspondente à menor soma das funções-objetivo para

Figura 20 - DMA% de todos os pontos da frente de Pareto para os quais $Y \leq 5\%$ para a água .

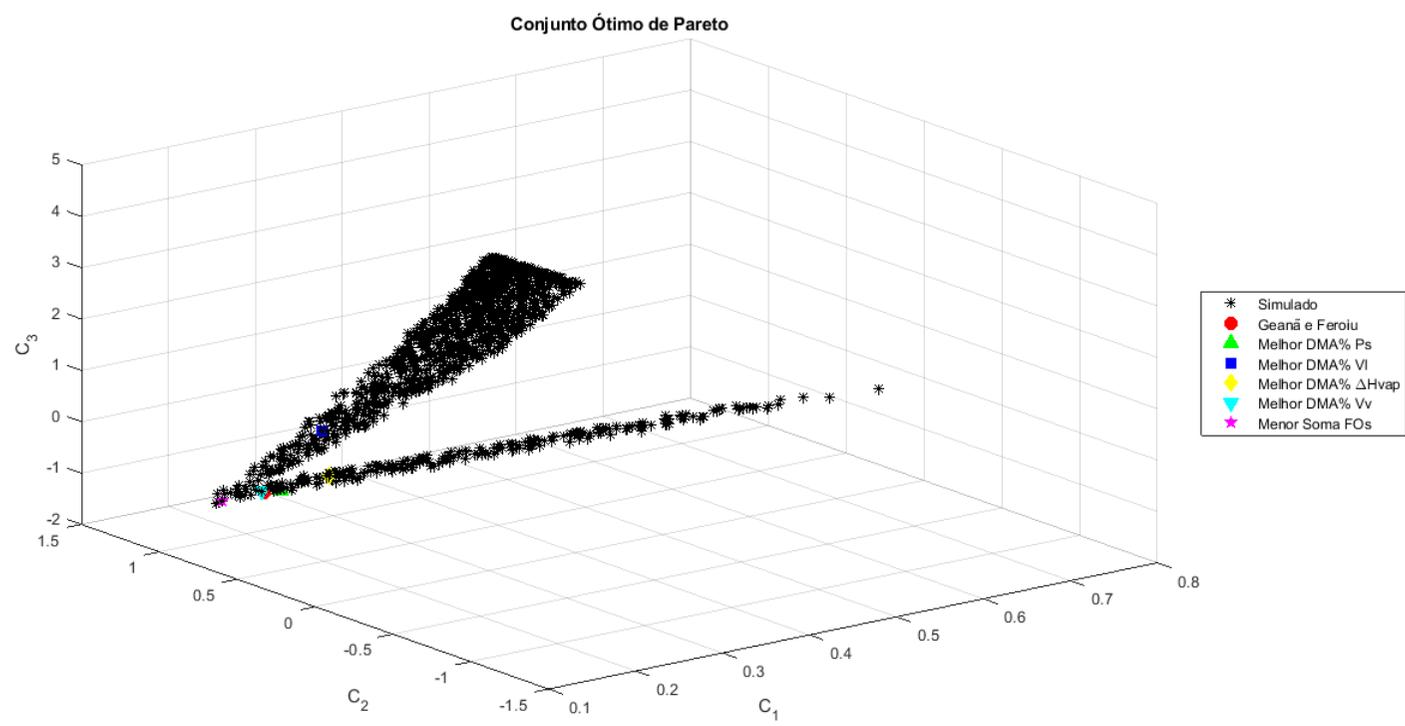


Fonte: A autora, 2022.

cada substância testada, pode ser visto na Tabela 10.

Da análise desses resultados, conclui-se que: (i) acrescentando somente a entalpia de vaporização no MOP, é possível obter uma melhoria na predição das propriedades termodinâmicas dependentes da derivada primeira da função de temperatura, ou seja, entalpia, entropia e energia interna de vaporização, havendo pouca deterioração nas propriedades usadas inicialmente no MOP (P_s e V_l); e (ii) acrescentando a entalpia de vaporização e o volume de vapor saturado no MOP, o mesmo comportamento é observado. Porém, ocorre uma pequena deterioração nas propriedades de vaporização e, em alguns casos, uma ligeira melhoria na predição do volume de vapor saturado, quando comparado ao cenário anterior. Em relação ao custo para as propriedades termodinâmicas usadas inicialmente no MOP, novamente nota-se que há, no geral, uma pequena deterioração em relação a esse cenário.

Figura 21 - Conjunto ótimo de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo:
 P_s , V_l , V_v e ΔH^{vap} .



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 9 - DMA% das propriedades termodinâmicas do MOP e da entropia e da energia interna de vaporização considerando o ponto correspondente à menor soma das funções-objetivo para diferentes cenários de otimização.

Substância	P_s		V_l		V_v		ΔH^{vap}		ΔS^{vap}		ΔU^{vap}	
	3FOs	4FOs	3FOs	4FOs	3FOs	4FOs	3FOs	4FOs	3FOs	4FOs	3FOs	4FOs
Acetona	1,6459	1,2317	6,1811	6,2514	1,5058	1,4968	1,8592	2,0014	1,9328	2,0280	1,8967	2,0419
Água	1,1207	1,0331	2,8193	2,8895	1,7603	1,7562	2,8222	2,8680	2,8241	2,8528	2,9144	2,9585
Argônio	0,3671	0,4316	1,7714	1,8110	2,5038	2,4886	2,9829	2,8656	3,0362	2,9286	2,9363	2,8080
Benzeno	0,3991	0,3494	3,4844	3,4670	2,4376	2,4490	2,6106	2,6881	2,6486	2,7229	2,5813	2,6668
Dióxido de Carbono	0,3259	0,5775	1,5589	1,5176	3,6847	3,7369	4,3882	4,3499	4,4291	4,4218	4,3464	4,2824
Dióxido de Enxofre	0,3014	0,3111	3,5839	3,5592	1,8331	1,8357	2,6482	2,7357	2,6615	2,7551	2,6214	2,7159
Etano	0,4618	0,7609	4,0029	3,9540	1,7522	1,7263	1,9914	2,1171	2,0253	2,1332	1,9656	2,1148
Etanol	1,6034	1,4275	3,6204	3,6221	3,9035	3,8998	3,6078	3,6742	3,7398	3,8041	3,5001	3,5760
Etileno	0,7000	0,6387	3,5468	3,5363	1,7512	1,7534	1,6216	1,6964	1,7061	1,7677	1,5614	1,6447
Flúor	0,7653	0,7752	2,9962	3,0096	1,9744	1,9775	2,0359	1,8685	2,1089	1,9594	1,9926	1,8040
Hélio	0,2072	0,5868	0,6077	0,5998	3,0289	3,0372	3,8991	3,8132	3,8747	3,7665	3,9413	3,8818
Hidrogênio	0,8132	0,7273	1,2529	1,2428	1,8227	1,8205	1,7543	1,9040	1,9034	2,0368	1,6686	1,8413
Metano	0,4223	0,3681	2,3486	2,3758	2,6351	2,6216	3,9886	4,0274	4,0472	4,0750	3,9528	4,0031
Metanol	5,8561	4,4427	6,1528	5,6982	3,1162	3,1361	4,3891	3,6512	4,4499	3,9444	4,3950	3,6171
Monóxido de Carbono	0,6109	0,6163	1,6169	1,6195	1,9928	1,9965	2,2597	2,2612	2,3420	2,3439	2,1998	2,2009
Nitrogênio	0,3960	0,4020	2,2709	2,3101	2,4982	2,4814	3,0915	3,0412	3,1410	3,0904	3,0545	3,0024
Óxido Nitroso	0,2227	0,1878	2,4236	2,4219	2,6351	2,6397	3,1044	3,1602	3,1172	3,1716	3,0931	3,1622
Oxigênio	0,6642	0,5597	3,1593	3,2095	1,6735	1,7002	1,9655	1,9076	2,0000	1,9517	1,9477	1,8773
Propileno	1,0119	1,0424	4,2046	4,2100	1,6106	1,5924	1,8208	2,0903	1,8543	2,1149	1,7622	2,0718
Sulfato de Hidrogênio	0,7614	0,7466	2,8332	2,8198	4,1965	4,1976	6,6593	6,7678	6,7523	6,8533	6,6197	6,7416

Legenda: 3 FOs - P_s , V_l e ΔH^{vap} e 4 FOs - P_s , V_l , V_v e ΔH^{vap} .

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 10 - Parâmetros associados ao ponto correspondente à menor soma das funções- objetivo para diferentes cenários de otimização.

Substância	C_1		C_2		C_3	
	3 FOs	4 FOs	3 FOs	4 FOs	3 FOs	4 FOs
Acetona	0,1762	0,1884	1,0237	1,0391	-0,8452	-0,9382
Água	0,2080	0,2127	1,2027	1,2260	-1,5670	-1,6601
Argônio	0,1101	0,1176	0,1698	0,1670	0,2581	0,2306
Benzeno	0,2604	0,2522	0,5640	0,5743	-0,0632	-0,0709
Dióxido de Carbono	0,2703	0,2624	0,3786	0,5246	1,1537	0,3215
Dióxido de Enxofre	0,3420	0,3386	0,6155	0,6042	-0,3279	-0,2712
Etano	0,2053	0,2214	0,3862	0,3306	-0,1600	-0,0758
Etanol	0,5088	0,5099	1,6854	1,6526	-2,8216	-2,7089
Etileno	0,2146	0,2118	0,3409	0,3371	-0,0529	-0,0370
Flúor	0,1966	0,1973	0,2527	0,2725	0,0171	-0,0368
Hélio	-0,4111	-0,4107	-0,0455	-0,0351	-0,0986	-0,1572
Hidrogênio	-0,1350	-0,1364	-0,0432	-0,0539	-0,0860	-0,0483
Metano	0,1082	0,1127	0,3019	0,2816	-0,1323	-0,0892
Metanol	0,3604	0,3241	1,5395	1,4552	-2,4326	-2,0022
Monóxido de Carbono	0,2735	0,2719	0,0175	0,0232	0,5507	0,5355
Nitrogênio	0,1546	0,1622	0,2504	0,2334	0,1111	0,1432
Óxido Nitroso	0,1955	0,1928	0,7220	0,7223	-0,5536	-0,5502
Oxigênio	0,1686	0,1536	0,1924	0,2346	0,0789	0,0102
Propileno	0,2963	0,3053	0,3977	0,3343	-0,1641	-0,0512
Sulfato de Hidrogênio	0,2259	0,2223	0,2742	0,2657	0,2188	0,2620

Legenda: 3 FOs - P_s , V_l e ΔH^{vap} e 4 FOs - P_s , V_l , V_v e ΔH^{vap} .

Fonte: A autora, 2022.

É importante frisar que no cenário de otimização bi-critério (P_s e V_l) não é possível obter tais soluções. Tal como foi mostrado para o dióxido de enxofre na Figura 7, por exemplo, existem modelos que levam à DMA% da ordem de 0,3014–0,3111 na pressão de saturação, 3,5592–3,5839 no volume de líquido saturado e 1,8331–1,8357 no volume de vapor saturado. Porém, esses modelos não coincidem e tampouco possuem correspondentes DMA% da ordem de 2,6482–2,7357 na entalpia de vaporização (cujos valores sequer são atingidos nesse cenário de otimização).

As propriedades termodinâmicas dependentes da derivada segunda da função alfa de correção da temperatura ($C_p^{l,v}$ e $C_v^{l,v}$) também foram recalculadas para esses dois últimos cenários de otimização apresentados e os valores dos DMA% correspondentes para essas propriedades podem ser vistos na Tabela 11, considerando novamente o ponto referente à menor soma das funções-objetivo.

Mais uma vez, os menores DMA% encontram-se destacados em negrito para cada substância testada e, caso não haja um valor em destaque nas colunas referentes à cada propriedade termodinâmica mostrada, isso significa que os menores DMA% obtidos correspondem aos do cenário de otimização bi-critério (vide Tabela 8).

Nota-se que, acrescentando-se no MOP uma propriedade termodinâmica dependente da derivada primeira da função de temperatura (ΔH^{vap}) e o volume de vapor saturado (presente no cálculo das capacidades caloríficas da fase vapor), não é o suficiente para obter uma melhoria nos desvios das propriedades termodinâmicas dependentes da derivada segunda da função alfa de correção da temperatura da EOS GEOS3C.

Tabela 11 - DMA% das propriedades termodinâmicas dependentes da derivada segunda da função de temperatura considerando o ponto correspondente à menor soma das funções-objetivo para diferentes cenários de otimização.

Substância	C_p^l		C_p^v		C_v^l		C_v^v	
	3FOs	4FOs	3FOs	4FOs	3FOs	4FOs	3FOs	4FOs
Acetona	52,7221	54,2875	94,9428	94,9085	57,6926	59,9115	87,9036	87,8990
Água	33,3087	34,8244	91,3813	91,3472	46,6709	48,0980	73,7703	73,7435
Argônio	26,6471	27,2521	75,4953	75,4473	14,4679	13,6445	43,5829	43,6437
Benzeno	59,5242	59,5224	92,9101	92,9276	68,4228	68,3325	91,0917	91,0855
Dióxido de Carbono	20,0551	22,8984	74,0293	74,0644	25,7685	26,2055	70,6591	70,5838
Dióxido de Enxofre	33,2108	32,4968	85,8918	85,9200	32,8814	31,7657	75,4757	75,4938
Etano	45,6831	45,0834	89,4214	89,4320	42,4630	41,8004	75,4320	75,5259
Etanol	45,7425	44,8191	88,9601	88,9816	64,9134	63,8832	87,1351	87,1606
Etileno	40,4331	40,1717	87,7458	87,7678	34,2299	33,8023	70,0966	70,1049
Flúor	37,5124	38,4153	85,4441	85,3991	24,9340	26,3038	62,3196	62,2674
Hélio	113,2878	118,2042	80,6303	80,6963	83,2462	88,4936	41,9219	42,0208
Hidrogênio	81,2618	79,3085	81,7162	81,7524	71,4939	68,6797	41,9544	41,9797
Metano	40,5534	40,4085	81,1963	81,2048	43,3506	43,2857	68,8766	68,9536
Metanol	55,9727	43,6630	94,9282	95,0389	75,9536	61,1622	87,4002	87,4588
Monóxido de Carbono	33,7918	33,9165	80,5373	80,5401	28,8894	28,9825	64,0459	64,0342
Nitrogênio	34,4827	34,3042	80,4404	80,4110	27,7238	27,6810	62,8182	62,8730
Óxido Nitroso	30,2216	30,2493	80,7116	80,7353	27,3399	27,3208	70,7810	70,7825
Oxigênio	39,6602	40,4489	86,5587	86,5631	28,1777	28,8945	63,1091	63,0016
Propileno	48,5430	47,5316	89,1234	89,1651	48,4810	46,9714	80,9845	81,0709
Sulfato de Hidrogênio	35,1817	34,7225	82,7323	82,7682	33,8626	33,0777	68,9876	69,0137

Legenda: 3 FOs - P_s , V_l e ΔH^{vap} e 4 FOs - P_s , V_l , V_v e ΔH^{vap} .

Fonte: A autora, 2022.

CONCLUSÕES E DESDOBRAMENTOS

A descrição simultânea do equilíbrio de fases e de propriedades termodinâmicas é uma tarefa árdua e crucial na Termodinâmica Aplicada, sendo as equações de estado usadas extensivamente em processos industriais e na comunidade acadêmica.

A acurácia da descrição das propriedades de uma substância por uma equação de estado depende fortemente de sua parametrização. Tal problema tem sido comumente tratado por otimização mono-objetivo, em que os diferentes objetivos são agrupados em uma única função, que é então minimizada e produz um único conjunto ótimo de parâmetros para o modelo. Contudo, encontrar um conjunto de parâmetros apropriado para uma dada equação de estado é um problema de otimização com objetivos conflitantes.

Neste trabalho, uma nova metodologia é proposta para estimar os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 da função de temperatura da equação de estado GEOS3C através da otimização multiobjetivo. O algoritmo do MOPSO *Light*, baseado no Princípio da Dominância de Pareto, é utilizado na estimação desses parâmetros levando em consideração aqueles que apresentam os menores desvios na predição de propriedades termodinâmicas de interesse.

Através das frentes de Pareto obtidas no cenário de otimização bi-critério (P_s e V_l), foi possível observar correlações entre os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 nas regiões de interesse consideradas: na região à esquerda do joelho de Pareto, os parâmetros C_1 e C_3 se relacionam linearmente com o parâmetro C_2 , possuindo curvas características (com inclinações distintas) para cada par; já na região à direita do joelho de Pareto, C_1 assume um valor constante, correspondente à média dos valores obtidos para o mesmo nessa região, e o parâmetro C_3 se relaciona linearmente com o parâmetro C_2 , possuindo uma inclinação diferente da região à esquerda do joelho de Pareto. Esse tipo de análise somente foi possível devido ao fato de que em um problema de otimização multiobjetivo obtém-se um conjunto de soluções, o que não ocorre na otimização mono-objetivo.

Substâncias de diferentes famílias químicas foram usadas para avaliar a metodologia proposta neste trabalho e comparações com dados experimentais disponíveis na literatura foram feitas. Os resultados mostraram que os novos conjuntos de valores obtidos para os parâmetros da equação de estado GEOS3C via otimização multiobjetivo levam a resultados melhores ou equivalentes na predição de propriedades termodinâmicas de interesse na indústria e no meio científico em quase todos os casos testados, tendo como principal vantagem a possibilidade de escolher os parâmetros que privilegiam uma dada propriedade de interesse.

Além disso, outros cenários de otimização foram testados ($P_s-V_l-\Delta H^{vap}$ e $P_s-V_l-V_v-\Delta H^{vap}$), a fim de avaliar como o modelo estudado se comporta com a incorporação de outras propriedades termodinâmicas no problema de otimização multiobjetivo. Observou-se que, com a adição da entalpia de vaporização e do volume de vapor saturado nas funções-

objetivo, têm-se uma melhoria na predição das propriedades dependentes da derivada primeira da função alfa de correção da temperatura na sua formulação, ou seja, entalpia, entropia e energia interna de vaporização, sendo possível manter desvios aceitáveis para as demais propriedades termodinâmicas presentes no problema de otimização (pressão de vapor, volume de líquido saturado e volume de vapor saturado).

Sugestões para Trabalhos Futuros

Tendo em vista o que foi abordado na Seção 6.4.1 e os resultados numéricos obtidos para as propriedades termodinâmicas dependentes da derivada segunda da função alfa de correção da temperatura da equação de estado GEOS3C, sugere-se, como uma possibilidade de trabalho futuro, que tais propriedades sejam incorporadas no problema de otimização ($C_p^{l,v}$ e/ou $C_v^{l,v}$, por exemplo), a fim de averiguar se é possível chegar a uma parametrização do modelo que se ajuste às diferentes propriedades termodinâmicas simultaneamente, através da análise de combinações distintas de cenários de otimização. No Apêndice E, um estudo de caso inicial para a água, no qual a capacidade calorífica isobárica da fase líquida é acrescentada no MOP, é apresentado.

Uma outra sugestão para trabalho futuro consiste na extensão da otimização multiobjetivo para a estimação dos parâmetros de interação binária que fazem parte da modelagem e do estudo de misturas da equação de estado GEOS3C, como nos trabalhos de Forte et al. (2020) e Sousa (2022). Essa área possui poucas publicações na literatura e os resultados dos trabalhos mencionados mostraram-se promissores quando comparados aos obtidos via otimização mono-objetivo.

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.
- ADACHI, Y.; LU, B.-Y.; SUGIE, H. Three-parameter equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 13, p. 133–142, 1983.
- ADAMS, J. C. et al. *Fortran 90 Handbook*. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 1992. v. 32.
- ALVAREZ, V. et al. Parameter estimation for VLE calculation by global minimization: the genetic algorithm. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, SciELO Brasil, v. 25, n. 2, p. 409–418, 2008.
- ANTOINE, M. C. Tensions des vapeurs: Nouvelle relation entre les tensions et les températures. *Comptes Rendus Des Séances l'Académie Des Sci*, v. 107, p. 681–684, 1888.
- ASUERO, A. G.; SAYAGO, A.; GONZÁLEZ, A. The correlation coefficient: An overview. *Critical reviews in analytical chemistry*, Taylor & Francis, v. 36, n. 1, p. 41–59, 2006.
- BENEDICT, M.; WEBB, G. B.; RUBIN, L. C. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures I. Methane, ethane, propane and n-butane. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 8, n. 4, p. 334–345, 1940.
- BERBERAN-SANTOS, M. N.; BODUNOV, E. N.; POGLIANI, L. The van der Waals equation: analytical and approximate solutions. *Journal of mathematical chemistry*, Springer, v. 43, n. 4, p. 1437–1457, 2008.
- BOLLAS, G. M.; BARTON, P. I.; MITSOS, A. Bilevel optimization formulation for parameter estimation in vapor–liquid (–liquid) phase equilibrium problems. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 64, n. 8, p. 1768–1783, 2009.
- BONILLA-PETRICIOLET, A. et al. The performance of simulated annealing in parameter estimation for vapor-liquid equilibrium modeling. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, SciELO Brasil, v. 24, n. 1, p. 151–162, 2007.
- BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. *Fundamentos da Termodinâmica*. [S.l.]: Editora Blucher, 2018.
- CARRERO-MANTILLA, J. I. The numerical problems within analytical methods of solution for cubic equations of state. *Ingeniería y Competitividad*, Universidad del Valle, v. 14, n. 1, p. 75–89, 2012.
- ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. *Termodinámica (8a)*. [S.l.]: McGraw Hill Mexico, 2015.
- CHATTERJEE, A.; SIARRY, P. Nonlinear inertia weight variation for dynamic adaptation in Particle Swarm Optimization. *Computers & operations research*, Elsevier, v. 33, n. 3, p. 859–871, 2006.

- CHAUDHARI, P.; DHARASKAR, R.; THAKARE, V. Computing the most significant solution from Pareto front obtained in multi-objective evolutionary. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, v. 1, n. 4, p. 63–68, 2010.
- CHENG, R.; JIN, Y. A social learning Particle Swarm Optimization algorithm for scalable optimization. *Information Sciences*, Elsevier, v. 291, p. 43–60, 2015.
- COELLO, C. A. C. Recent trends in evolutionary multiobjective optimization. In: *Evolutionary multiobjective optimization*. [S.l.]: Springer, 2005. p. 7–32.
- COELLO, C. C.; LECHUGA, M. S. 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.
- DANES, F.; GEANĂ, D. Equation générale d'état des gaz adaptable au proces de calcul sur ordinateur. *Bul. Inst. Politeh. Bucuresti, Seria Chimie-metalurgie, XL1 (4)*, p. 67–76, 1979.
- DAS, S.; SUGANTHAN, P. N. Differential evolution: A survey of the state-of-the-art. *IEEE transactions on evolutionary computation*, IEEE, v. 15, n. 1, p. 4–31, 2010.
- DAUBERT, T. et al. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation. Taylor & Francis, Washington, D.C., 1997.
- DEB, K.; GUPTA, S. Understanding knee points in bicriteria problems and their implications as preferred solution principles. *Engineering optimization*, Taylor & Francis, v. 43, n. 11, p. 1175–1204, 2011.
- EBERHART, R.; KENNEDY, J. A new optimizer using Particle Swarm theory. In: IEEE. *MHS'95. Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science*. [S.l.], 1995. p. 39–43.
- EFSTRATIADIS, A.; KOUTSOYIANNIS, D. One decade of multi-objective calibration approaches in hydrological modelling: a review. *Hydrological Sciences Journal–Journal Des Sciences Hydrologiques*, Taylor & Francis, v. 55, n. 1, p. 58–78, 2010.
- ELHOSSINI, A.; AREIBI, S.; DONY, R. Strength Pareto Particle Swarm Optimization and hybrid EA-PSO for multi-objective optimization. *Evolutionary Computation*, MIT Press, v. 18, n. 1, p. 127–156, 2010.
- FEROIU, V.; GEANĂ, D. Computation of vapour—liquid equilibrium in N₂+ CO₂+ CH₄ system by a general cubic equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 55, n. 3, p. 263–270, 1990.
- FORERO, L. A.; VELÁSQUEZ, J. A. A method to estimate the Patel- Teja equation of state constants. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 55, n. 11, p. 5094–5100, 2010.
- FORTE, E. et al. Multi-criteria optimization for parameterization of SAFT-type equations of state for water. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 64, n. 1, p. 226–237, 2018.

- FORTE, E. et al. Multi-criteria optimization for parametrizing excess Gibbs energy models. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 522, p. 112676, 2020.
- FOX, J. Method for construction of nonclassical equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 14, p. 45–53, 1983.
- FREZE, R. et al. Vapour-liquid equilibria calculations for normal fluid systems using a new cubic equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 15, n. 1, p. 33–66, 1983.
- GALO, T. M. *Cálculo de propriedades termodinâmicas através da equação de estado cúbica de Patel-Teja e suas modificações*. Dissertação (Mestrado) — Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2020.
- GEANĂ, D. New equation of state for fluids. I. Application to PVT calculi for pure fluids. *Revista de Chimie*, CHIMINFORM DATA SA CALEA PLEVNEI NR 139, SECTOR 6, BUCHAREST, RO R-77131, v. 37, n. 5, p. 303–309, 1986a.
- GEANĂ, D. A new equation of state for fluids. II. Applications to phase equilibria. *Rev. Chim.(Bucharest)*, v. 37, p. 951–959, 1986b.
- GEANĂ, D. A new equation of state for fluids. III. Generalization of cubic equations of state of van der Waals type. *Rev. Chim.(Bucharest)*, v. 38, p. 975–979, 1987.
- GEANĂ, D.; FEROIU, V. Calculation of Joule-Thomson inversion curves from a general cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 77, p. 121–132, 1992.
- GEANĂ, D.; FEROIU, V. A new parametrization of the general cubic equation of state and PVT properties for pure fluids. 2000a.
- GEANĂ, D.; FEROIU, V. Thermodynamic properties of pure fluids using the GEOS3C equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 174, n. 1-2, p. 51–68, 2000b.
- GRAHAM, E. J. et al. Multi-objective optimization of equation of state molecular parameters: SAFT-VR Mie models for water. *Computers & Chemical Engineering*, Elsevier, v. 167, p. 108015, 2022.
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. [S.l.]: McGraw-Hill Education, NY, 2008.
- HAGEN, W. V. *The definitive guide to GCC*. [S.l.]: Apress, 2011.
- HARRISON, K. R.; OMBUKI-BERMAN, B.; ENGELBRECHT, A. P. Knowledge transfer strategies for vector evaluated Particle Swarm Optimization. In: SPRINGER. *International Conference on Evolutionary Multi-Criterion Optimization*. [S.l.], 2013. p. 171–184.
- HARRISON, K. R.; OMBUKI-BERMAN, B. M.; ENGELBRECHT, A. P. Optimal parameter regions for Particle Swarm Optimization algorithms. In: IEEE. *2017 IEEE congress on evolutionary computation (CEC)*. [S.l.], 2017. p. 349–356.
- HIMPAN, J. Eine neue thermische Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, Springer, v. 84, n. 4, p. 787–797, 1953.

- HIMPAN, J. Die definitive Form der neuen thermischen Zustandsgleichung nebst ihren Stoffkonstanten von über 100 verschiedenen Stoffen. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, Springer, v. 86, n. 2, p. 259–268, 1955.
- HORVATH, A. Redlich-Kwong equation of state: review for chemical engineering calculations. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 29, n. 5, p. 1334–1340, 1974.
- HU, X. Particle Swarm Optimization: Tutorial [online]. 2006 [cit. 2011-05-09]. *PSO Tutorial*. WWW: <http://www.swarmintelligence.org/tutorials.php>, Last Visited, 2006.
- JANSON, S.; MERKLE, D.; MIDDENDORF, M. Molecular docking with multi-objective Particle Swarm Optimization. *Applied Soft Computing*, Elsevier, v. 8, n. 1, p. 666–675, 2008.
- JOULE, J. P.; THOMSON, W. LXXVI. On the thermal effects experienced by air in rushing through small apertures. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor & Francis, v. 4, n. 28, p. 481–492, 1852.
- LAUMANNNS, M. et al. Combining convergence and diversity in evolutionary multiobjective optimization. *Evolutionary computation*, MIT Press, v. 10, n. 3, p. 263–282, 2002.
- LIANG, J. J. et al. Dynamic multi-swarm Particle Swarm Optimization for multi-objective optimization problems. In: IEEE. *2012 IEEE Congress on Evolutionary Computation*. [S.l.], 2012. p. 1–8.
- LIM, K. S. et al. Improving vector evaluated Particle Swarm Optimisation using multiple nondominated leaders. *The Scientific World Journal*, Hindawi, v. 2014, 2014.
- LIM, W. H.; ISA, N. A. M. Teaching and peer-learning Particle Swarm Optimization. *Applied Soft Computing*, Elsevier, v. 18, p. 39–58, 2014.
- LIU, D. et al. On solving multiobjective bin packing problems using evolutionary Particle Swarm Optimization. *European Journal of Operational Research*, Elsevier, v. 190, n. 2, p. 357–382, 2008.
- MATHIAS, P.; BENSON, M. Computational aspects of equations of state: Fact and fiction. *AIChE journal*, Wiley Online Library, v. 32, n. 12, p. 2087–2090, 1986.
- MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 13, p. 91–108, 1983.
- MENEGAZZO, T. A. 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.
- MONROY-LOPERENA, R. A note on the analytical solution of cubic equations of state in process simulation. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 51, n. 19, p. 6972–6976, 2012.
- MOORE, J. Application of Particle Swarm to multiobjective optimization. *Technical report*, Department of Computec Science and Software Engineering, Anburn University, 1999.

- MORRISON, F. A. Using the Solver add-in in Microsoft Excel®. *Michigan Technological University*, 2005.
- MOTA, B. T. S. *Estimação de parâmetros de modelos termodinâmicos via otimização multiobjetivo*. Tese (Doutorado) — Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.
- NANNOOLAL, Y. *Development and critical evaluation of group contribution methods for the estimation of critical properties, liquid vapour pressure and liquid viscosity of organic compounds*. Tese (Doutorado) — University of KwaZulu-Natal, Durban, 2006.
- NOUR, M. et al. Thermophysical properties of ethane from cubic equations of state. *REVISTA DE CHIMIE, CHIMINFORM DATA SA CALEA PLEVNEI NR 139, SECTOR 6, BUCHAREST R-77131, ROMANIA*, v. 64, n. 10, p. 1055–1061, 2013.
- PARETO, V. *Manual of political economy: a critical and variorum edition*. [S.l.]: OUP Oxford, 2014.
- PARSOPOULOS, K. E. et al. Multiobjective optimization using parallel vector evaluated Particle Swarm Optimization. In: ACTA PRESS. *Proceedings of the IASTED international conference on artificial intelligence and applications*. [S.l.], 2004. v. 2, p. 823–828.
- PARSOPOULOS, K. E.; VRAHATIS, M. N. Particle Swarm Optimization method in multiobjective problems. In: *Proceedings of the 2002 ACM symposium on Applied computing*. [S.l.: s.n.], 2002. p. 603–607.
- PATEL, N. C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, Pergamon, v. 37, n. 3, p. 463–473, 1982.
- PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, ACS Publications, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- PITZER, K. S. Origin of the acentric factor. ACS Publications, 1977.
- POLING, B. E. et al. *The properties of gases and liquids*. [S.l.]: Mcgraw-hill New York, 2001. v. 5.
- PRIVAT, R. et al. Analysis and prediction of the alpha-function parameters used in cubic equations of state. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 126, p. 584–603, 2015.
- PUNNAPALA, S.; VARGAS, F. M.; ELKAMEL, A. Parameter estimation in phase equilibria calculations using multi-objective evolutionary algorithms. *Multi-Objective Optimization in Chemical Engineering: Developments and Applications*, Wiley Online Library, p. 247–265, 2013.
- RACKETT, H. G. Equation of state for saturated liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 15, n. 4, p. 514–517, 1970.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. 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.

REHNER, P.; GROSS, J. Multiobjective optimization of PCP-SAFT parameters for water and alcohols using surface tension data. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 65, n. 12, p. 5698–5707, 2020.

RIEDEL, L. Kritischer koeffizient, dichte des gesättigten dampfes und verdampfungswärme. Untersuchungen über eine erweiterung des theorems der übereinstimmenden zustände. Teil III. *Chemie Ingenieur Technik*, Wiley Online Library, v. 26, n. 12, p. 679–683, 1954.

ROOSTA, A.; HEKAYATI, J. A simple generic model for estimating saturated vapor pressure. *Chemical Engineering Communications*, Taylor & Francis, v. 203, n. 8, p. 1020–1028, 2016.

ROWLINSON, J. The Thermodynamics of the Critical Point in One-Component Systems. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Wiley Online Library, v. 76, n. 3-4, p. 281–286, 1972.

SALIM, P. H.; TREBBLE, M. A. A modified Trebble—Bishnoi equation of state: thermodynamic consistency revisited. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 65, p. 59–71, 1991.

SALIM, P. H.; TREBBLE, M. A. Thermodynamic property predictions from the Trebble—Bishnoi—Salim equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 65, p. 41–57, 1991.

SCHMIDT, G.; WENZEL, H. A modified van der Waals type equation of state. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 35, n. 7, p. 1503–1512, 1980.

SENGERS, J. L.; MORRISON, G.; CHANG, R. Critical behavior in fluids and fluid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 14, p. 19–44, 1983.

SMITH, J.; NESS, H. V.; ABBOTT, M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. [S.l.]: LTC, 2007.

SOARES, A. M. 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.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical engineering science*, Pergamon, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.

SOUSA, S. S. *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 (Doutorado) — Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2022.

SRINIVAS, M.; RANGAIAH, G. Differential evolution with tabu list for global optimization and its application to phase equilibrium and parameter estimation problems. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 46, n. 10, p. 3410–3421, 2007.

- STÖBENER, K. et al. Parametrization of two-center Lennard-Jones plus point-quadrupole force field models by multicriteria optimization. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 411, p. 33–42, 2016.
- STÖBENER, K. et al. Multicriteria optimization of molecular force fields by Pareto approach. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 373, p. 100–108, 2014.
- STRYJEK, R.; VERA, J. 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.
- TERRON, L. R. *Termodinâmica Química Aplicada*. [S.l.]: Manole, 2009.
- TREBBLE, M.; BISHNOI, P. Development of a new four-parameter cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 35, n. 1-3, p. 1–18, 1987.
- TRIPATHI, P. K.; BANDYOPADHYAY, S.; PAL, S. K. Multi-objective Particle Swarm Optimization with time variant inertia and acceleration coefficients. *Information sciences*, Elsevier, v. 177, n. 22, p. 5033–5049, 2007.
- TRIVEDI, V.; VARSHNEY, P.; RAMTEKE, M. A simplified multi-objective Particle Swarm Optimization algorithm. *Swarm Intelligence*, Springer, p. 1–34, 2019.
- TROTT, M. *The Mathematica guidebook for symbolics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.
- VALDERRAMA, J.; ALFARO, M. Liquid volumes from generalized cubic equations of state: Take it with care. *Oil & Gas Science and Technology*, EDP Sciences, v. 55, n. 5, p. 523–531, 2000.
- WAALS, J. D. van der. *On the continuity of the gas and liquid state*. Tese (Doutorado) — University of Leiden, Netherlands, 1873.
- WANG, D.; TAN, D.; LIU, L. Particle Swarm Optimization algorithm: an overview. *Soft Computing*, Springer, v. 22, n. 2, p. 387–408, 2018.
- WANG, Y.; YANG, Y. Particle Swarm Optimization with preference order ranking for multi-objective optimization. *Information Sciences*, Elsevier, v. 179, n. 12, p. 1944–1959, 2009.
- WEI, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 46, n. 1, p. 169–196, 2000.
- WERTH, S. et al. Molecular modelling and simulation of the surface tension of real quadrupolar fluids. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 121, p. 110–117, 2015.
- XU, G. et al. An efficient hybrid multi-objective Particle Swarm Optimization with a multi-objective dichotomy line search. *Journal of computational and applied mathematics*, Elsevier, v. 280, p. 310–326, 2015.
- ZHANG, W.-J.; XIE, X.-F. DEPSO: hybrid Particle Swarm with differential evolution operator. In: IEEE. *SMC'03 Conference Proceedings. 2003 IEEE International Conference on Systems, Man and Cybernetics. Conference Theme-System Security and Assurance (Cat. No. 03CH37483)*. [S.l.], 2003. v. 4, p. 3816–3821.

APÊNDICE A – Outras expressões algébricas de interesse da EOS GEOS3C

A.1 Forma reduzida da EOS GEOS3C

Utilizando-se das seguintes relações $V = V_r V_c$, $T = T_r T_c$ e $P = P_r P_c$ na Eq. (16), tem-se que

$$P_r = \frac{RT_c}{P_c V_c} \frac{T_r}{\left(V_r - \frac{b_{GF}}{V_c}\right)} - \frac{1}{P_c} \frac{a_{GF}(T_r)}{(V_r V_c - d_{GF})^2 + c_{GF}}, \quad (79)$$

após isolar a variável que representa a pressão reduzida, P_r .

Substituindo os parâmetros $a_{GF}(T_r)$, b_{GF} , c_{GF} e d_{GF} para um componente puro, Eqs. (17)–(20), na expressão acima e considerando $Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$, obtém-se a forma reduzida da EOS GEOS3C (após algumas manipulações algébricas):

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - \Omega_b} - \frac{\Omega_a [\alpha_{GF}(T_r)]^2}{Z_c^2 \left(V_r - \frac{\Omega_d}{Z_c}\right)^2 + \Omega_c}. \quad (80)$$

A.1.1 Obtenção dos parâmetros Ω_a , Ω_b , Ω_c e Ω_d

Conforme mencionado na Seção 2.1, as expressões dos parâmetros Ω_a , Ω_b , Ω_c e Ω_d são obtidas a partir do estabelecimento das seguintes condições críticas (GEANĂ, 1986a; GEANĂ, 1986b; GEANĂ, 1987), para $T_r = V_r = 1$,

$$P_r = 1 \rightarrow \frac{T_r}{Z_c V_r - \Omega_b} - \frac{\Omega_a [\alpha_{GF}(T_r)]^2}{Z_c^2 \left(V_r - \frac{\Omega_d}{Z_c}\right)^2 + \Omega_c} = 1, \quad (81)$$

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial V_r}\right)_{T_r} = 0 \rightarrow -\frac{T_r Z_c}{(Z_c V_r - \Omega_b)^2} - \frac{2\Omega_a [\alpha_{GF}(T_r)]^2 Z_c^2 \left(V_r - \frac{\Omega_d}{Z_c}\right)}{\left[Z_c^2 \left(V_r - \frac{\Omega_d}{Z_c}\right)^2 + \Omega_c\right]^2} = 0, \quad (82)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P_r}{\partial V_r^2}\right)_{T_r} = 0 \rightarrow \frac{2T_r Z_c^2}{(Z_c V_r - \Omega_b)^3} + \frac{2\Omega_a [\alpha_{GF}(T_r)]^2 Z_c^2 \left[\Omega_c - 3Z_c^2 \left(V_r - \frac{\Omega_d}{Z_c} \right)^2 \right]}{\left[Z_c^2 \left(V_r - \frac{\Omega_d}{Z_c} \right)^2 + \Omega_c \right]^3} = 0 \quad (83)$$

e

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r}\right)_{V_r} = \gamma_c \rightarrow \frac{1}{Z_c V_r - \Omega_b} - \frac{\Omega_a \{[\alpha_{GF}(T_r)]^2\}'}{Z_c^2 \left(V_r - \frac{\Omega_d}{Z_c} \right)^2 + \Omega_c} = \gamma_c, \quad (84)$$

onde $\{[\alpha_{GF}(T_r)]^2\}'$ representa a derivada primeira da função de temperatura.

O sistema descrito pelas Equações (81)–(84) pode ser resolvido, por exemplo, utilizando-se de uma ferramenta computacional como o *Solve* do Mathematica[®] (TROTT, 2007).

A.2 Derivadas utilizadas nos cálculos das propriedades termodinâmicas da EOS GEOS3C

Para o cálculo das propriedades termodinâmicas residuais consideradas neste trabalho, torna-se necessário conhecer as derivadas da Eq. (16) com relação ao volume e à temperatura constantes, bem como as derivadas (primeira e segunda) do parâmetro $a_{GF}(T_r)$, dependente da função de temperatura $\alpha_{GF}(T_r)$ – Eq. (27). Assim,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V - b_{GF})^2} + \frac{2a_{cGF} [\alpha_{GF}(T_r)]^2 (V - d_{GF})}{[(V - d_{GF})^2 + c_{GF}]^2} \quad (85)$$

e

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b_{GF}} - \frac{2a_{cGF} \alpha_{GF}(T_r) [\alpha_{GF}(T_r)]'}{(V - d_{GF})^2 + c_{GF}}, \quad (86)$$

lembrando que $a_{cGF} = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$.

Para obter as derivadas primeira e segunda da função de temperatura, $\alpha_{GF}(T_r)$,

com relação à temperatura T , basta considerar $T_r = \frac{T}{T_c}$. Logo,

$$[\alpha_{GF}(T_r)]' = \begin{cases} -\frac{1}{\sqrt{T}\sqrt{T_c}} [0, 5C_1 + C_2y_T + 1, 5C_3y_T^2], & Tr \leq 1 \\ -\frac{0,5C_1}{\sqrt{T}\sqrt{T_c}}, & Tr > 1 \end{cases} \quad (87)$$

e

$$[\alpha_{GF}(T_r)]'' = \begin{cases} \frac{1}{2T_r^{3/2}T_c^2} (0, 5C_1 + C_2y_T + 1, 5C_3y_T^2) + \frac{1}{2TT_c} (C_2 + 3C_3y_T), & Tr \leq 1 \\ \frac{C_1}{4T_r^{3/2}T_c^2}, & Tr > 1 \end{cases}, \quad (88)$$

sendo

$$y_T = 1 - \sqrt{T_r}. \quad (89)$$

Portanto,

$$\frac{\partial a_{GF}}{\partial T} = 2a_{cGF} \alpha_{GF}(T_r) [\alpha_{GF}(T_r)]' \quad (90)$$

e

$$\frac{\partial^2 a_{GF}}{\partial T^2} = 2a_{cGF} \{ [\alpha_{GF}(T_r)]' [\alpha_{GF}(T_r)]' + \alpha_{GF}(T_r) [\alpha_{GF}(T_r)]'' \}. \quad (91)$$

APÊNDICE B – Algumas considerações sobre o ajuste de parâmetros do método MOPSO *Light*

Na Tabela 2 do Capítulo 6 são apresentados os principais parâmetros adotados no método MOPSOL para a obtenção dos resultados desta Tese de Doutorado. Nesse Apêndice, algumas considerações a respeito do ajuste de parâmetros do método MOPSOL são feitas. Na Tabela 12, a configuração inicial adotada nas simulações é mostrada. Cada parâmetro do método é ajustado mantendo-se os demais fixos e averiguando se o resultado permanece o mesmo.

A substância escolhida para ilustrar o ajuste de parâmetros do método MOPSOL foi a água, mantendo-se as mesmas configurações apresentadas ao longo do texto, ou seja, utilizando-se dos dados experimentais disponíveis no *Handbook* de Green e Perry (2008) no ajuste de parâmetros do modelo e restringindo-se a faixa de temperatura ao intervalo $T_{\text{ponto triplo}} \leq T \leq 95\% T_{\text{ponto crítico}}$ para o cenário de otimização bi-critério (P_s e V_l).

Inicialmente, o número total de partículas do enxame (N_i) é ajustado. Para isso, são realizados testes no intervalo $100 \leq N_i \leq 1000$. As regiões viáveis das frentes de Pareto para essas simulações, com um *zoom* na região do joelho de Pareto, podem ser vistas na Figura 22. Nota-se que são obtidos resultados similares para todos os casos analisados. Além disso, o número de soluções obtidas nas regiões viáveis das frentes de Pareto mostradas variam entre 509 (para $N_i = 100$) e 1026 (para $N_i = 1000$), considerando-se os demais parâmetros dispostos na Tabela 12. Assim, adotou-se $N_i = 200$ (com 707 soluções na região viável da FP) nas análises que se seguem.

O segundo parâmetro ajustado do método MOPSOL é o número de iterações (k_{max}). Para isso, são realizados testes no intervalo $100 \leq k_{max} \leq 300$. As regiões viáveis das frentes de Pareto para essas simulações, com um *zoom* na região do joelho de Pareto, podem ser vistas na Figura 23. Nota-se que são obtidos resultados similares para todos os casos analisados. Além disso, o número de soluções obtidas nas regiões viáveis das frentes de Pareto mostradas variam entre 281 (para $k_{max} = 100$) e 707 (para $k_{max} = 300$). Assim, adotou-se $k_{max} = 200$ (com 515 soluções na região viável da FP) nas análises que se seguem.

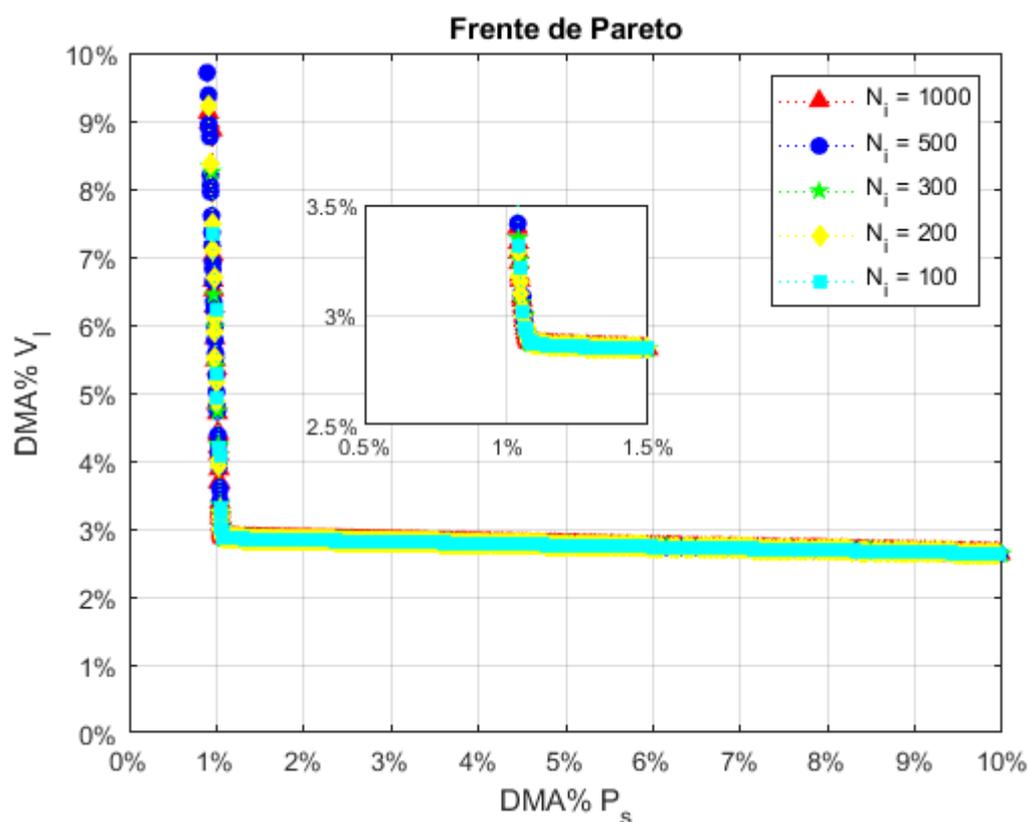
O tamanho do repositório (V_{REP}), que é definido de acordo com a densidade que se deseja obter no conjunto de soluções, é o terceiro parâmetro ajustado do método MOPSOL. Para isso, são realizados testes no intervalo $50 \leq V_{REP} \leq 300$. As regiões viáveis das frentes de Pareto para essas simulações, com um *zoom* na região do joelho de Pareto, podem ser vistas na Figura 24. Nota-se que são obtidos resultados similares para todos os casos analisados. Além disso, o número de soluções obtidas nas regiões viáveis das frentes de Pareto mostradas variam entre 272 (para $V_{REP} = 50$) e 609 (para $V_{REP} = 300$). Assim, adotou-se $V_{REP} = 100$ (com 446 soluções na região viável da FP) nas análises que

Tabela 12 - Configuração inicial do MOPSOL para o ajuste de parâmetros do método.

Parâmetro	Valor
Número total de partículas	1000
Tamanho do repositório	200
Fator de aprendizagem local	2,05
Fator de aprendizagem global	2,05
Peso de inércia mínimo	0,4
Peso de inércia máximo	0,9
Índice de modulação não-linear	1,2
Número de iterações	300
Valor de ε para o critério de ε -dominância	1,0e-05
Número de iterações com o líder fixo	3
Domínio do espaço paramétrico	[-5; 5]

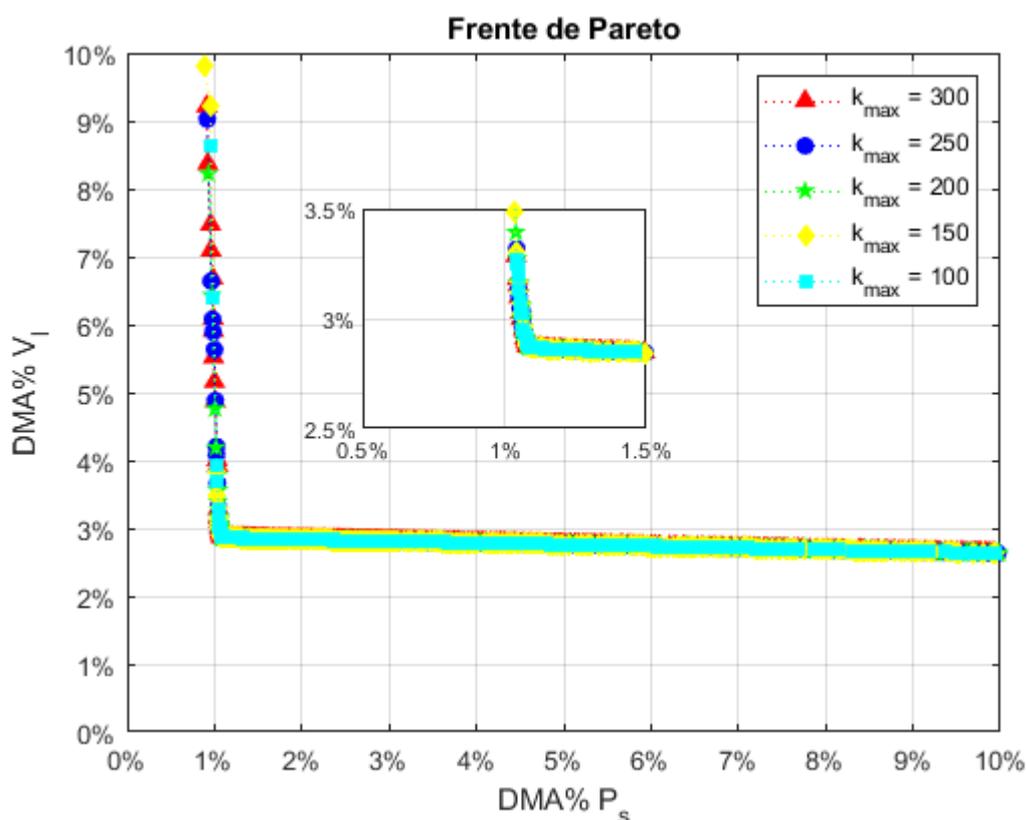
Fonte: A autora, 2022.

Figura 22 - Frentes de Pareto para a água, com um *zoom* na região do joelho de Pareto, considerando diferentes N_i .



Fonte: A autora, 2022.

Figura 23 - Frentes de Pareto para a água, com um *zoom* na região do joelho de Pareto, considerando diferentes k_{max} .



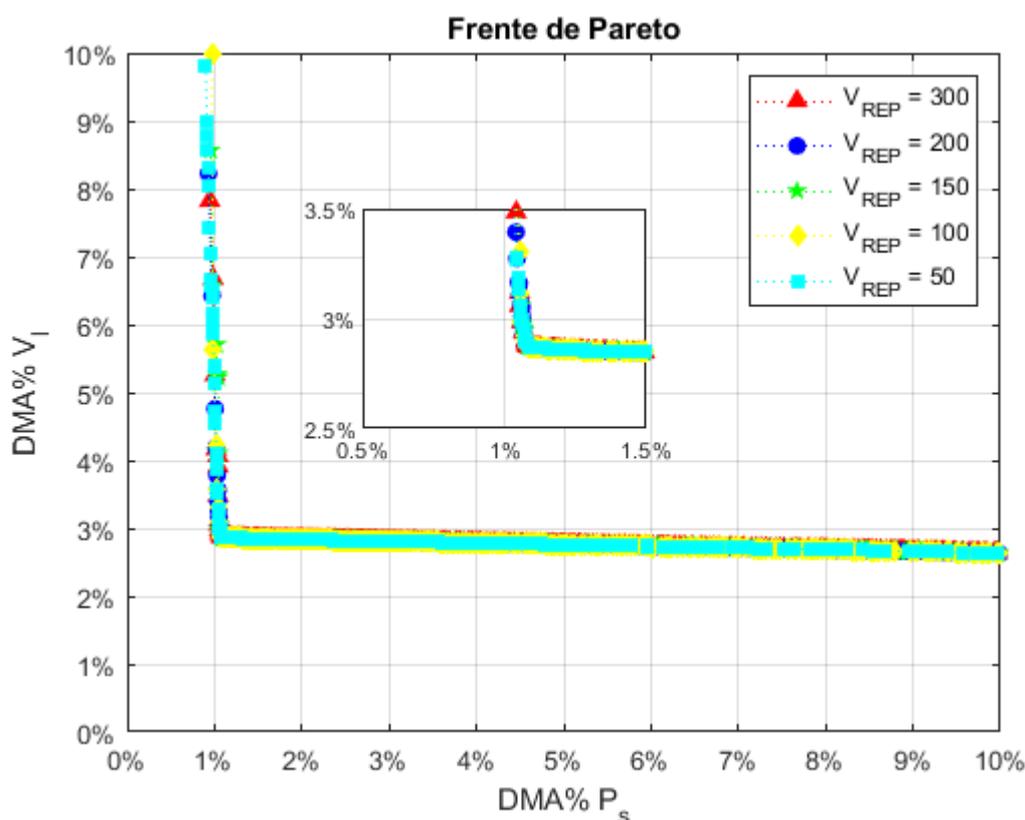
Fonte: A autora, 2022.

se seguem.

O valor de ε para o critério de ε -dominância e o número de iterações com o líder fixo (N_{p_g}) são ajustados de maneira semelhante aos casos apresentados nas Figuras 22 a 24. Para isso, são realizados testes no intervalo $10^{-5} \leq \varepsilon \leq 10^{-3}$, para o primeiro caso, e $3 \leq N_{p_g} \leq 8$, para o segundo caso. Os resultados obtidos (não mostrados aqui) levaram à escolha dos parâmetros dispostos na Tabela 2.

Em relação aos parâmetros presentes no cálculo da velocidade das partículas do enxame do método MOPSOL (Equação (A1)), ou seja, fatores de aprendizagem local e global (R_1 e R_2 , respectivamente), pesos de inércia mínimo e máximo (w_{min} e w_{max} , respectivamente) e índice de modulação não-linear (q), optou-se por manter os valores recomendados nos trabalhos de Chatterjee e Siarry (2006), Harrison, Ombuki-Berman e Engelbrecht (2017) e Soares et al. (2020).

Figura 24 - Frentes de Pareto para a água, com um *zoom* na região do joelho de Pareto, considerando diferentes V_{REP} .



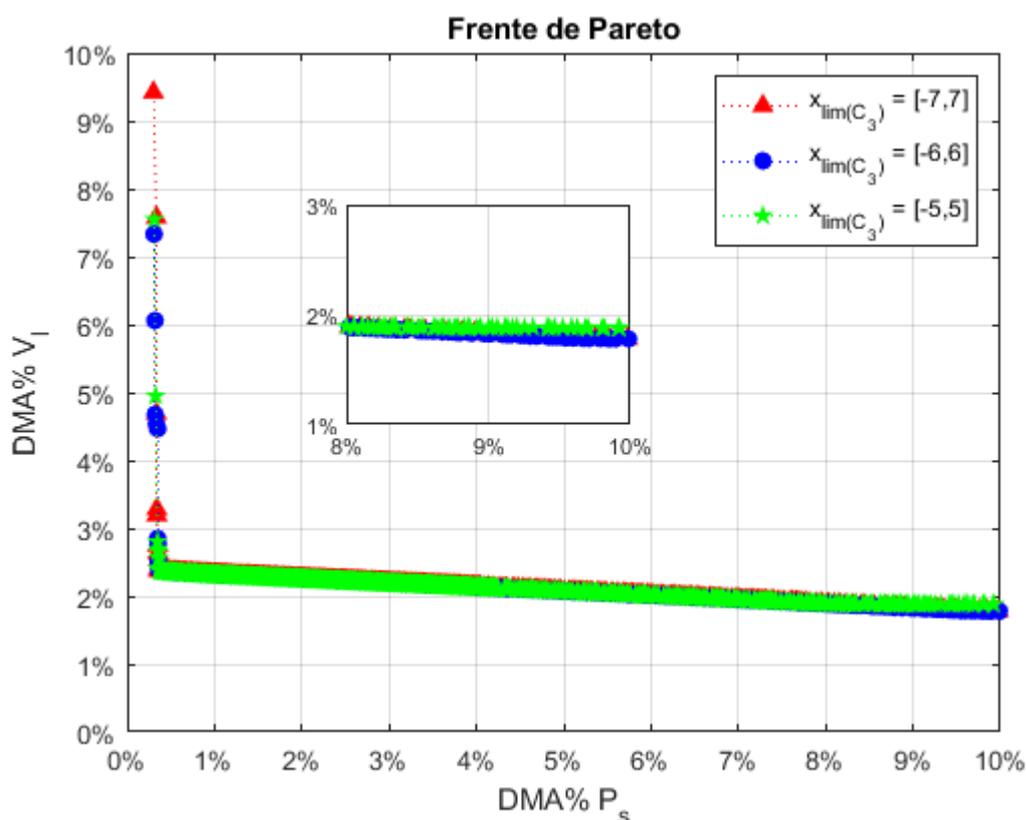
Fonte: A autora, 2022.

B.1 Análise do domínio do espaço paramétrico

Na Seção 6.2 mostrou-se que, para algumas das substâncias analisadas nesta Tese de Doutorado (Argônio, Dióxido de Carbono, Metano, Monóxido de Carbono, Nitrogênio, Óxido Nitroso e Sulfato de Hidrogênio), o limite superior estabelecido no intervalo de busca do MOPSOL (vide Tabela 2) foi atingido para o parâmetro C_3 para o modelo correspondente ao melhor DMA% do volume de líquido saturado. Assim, alguns testes foram efetuados a fim de averiguar a influência da expansão do domínio do espaço paramétrico (x_{lim}) referente ao parâmetro C_3 nos resultados da otimização de Pareto. O nitrogênio foi escolhido para ilustrar os resultados dessa análise, mantendo-se as mesmas configurações apresentadas ao longo do texto.

Inicialmente, considerou-se $x_{lim}(C_3) \in [-6,6]$. Porém, observou-se que o modelo associado ao melhor DMA% do volume de líquido saturado para esse caso também atinge o novo limite superior estabelecido no intervalo de busca do MOPSOL para o parâmetro C_3 , possuindo a seguinte configuração: $C_1 = 0,1643$, $C_2 = -1,2398$, $C_3 = 5,9956$, DMA% $P_s = 9,9888$ e DMA% $V_l = 1,7795$. Logo, também foram realizados testes com $x_{lim}(C_3)$

Figura 25 - Frentes de Pareto para o nitrogênio, com um *zoom* no extremo da região à direita do joelho de Pareto, considerando diferentes $x_{lim(C_3)}$.



Fonte: A autora, 2022.

$\in [-7,7]$, obtendo-se a seguinte configuração para o modelo associado ao melhor DMA% do volume de líquido saturado: $C_1 = 0,1636$, $C_2 = -1,2378$, $C_3 = 5,9999$, DMA% $P_s = 9,9795$ e DMA% $V_l = 1,7791$.

As regiões viáveis das frentes de Pareto para essas simulações, com um *zoom* no extremo da região à direita do joelho de Pareto, podem ser vistas na Figura 25. Nota-se que são obtidos resultados similares para todos os casos analisados, sendo possível observar divergências apenas no extremo da região à direita do joelho de Pareto.

Para as demais substâncias mencionadas no início dessa seção, foram realizados testes similares, expandindo $x_{lim(C_3)}$ de tal modo a se obter modelos que não atinjam o limite superior estabelecido no intervalo de busca do MOPSOL.

APÊNDICE C – Análise do número de pontos experimentais das correlações de Riedel e de Rackett

Conforme mencionado no Capítulo 6, as correlações de Riedel e de Rackett são usadas na geração de dados experimentais sintéticos de pressão de vapor e de volume de líquido saturado, respectivamente, tornando-se possível selecionar as temperaturas mínima e máxima para o ajuste de dados do modelo (respeitando-se os limites e a aplicabilidade das correlações) e a quantidade de pontos experimentais que se deseja trabalhar.

Nesse Apêndice, é feita uma análise da variação dos valores obtidos para os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 da EOS GEOS3C em função da quantidade de pontos experimentais considerados nas correlações de Riedel e de Rackett. Nos resultados aqui apresentados, foram gerados valores considerando-se a região bifásica, a temperaturas variando do ponto triplo (T_r^{min} da Tabela 1) a 95% da temperatura crítica experimental, com pontos uniformemente distribuídos nos intervalos considerados.

Inicialmente, são mostrados na Tabela 13 os conjuntos de parâmetros C_1 , C_2 e C_3 da EOS GEOS3C para o etileno, considerando o modelo correspondente à menor soma das funções-objetivo, para diferentes números de pontos experimentais nas correlações de Riedel e de Rackett ($3 \leq N_p \leq 30$), com os respectivos DMA% da pressão de vapor e do volume de líquido saturado na comparação com os dados experimentais do *Handbook* de Green e Perry (2008). Observa-se que, no geral, os resultados obtidos na otimização multiobjetivo são relativamente próximos para $N_p \geq 10$.

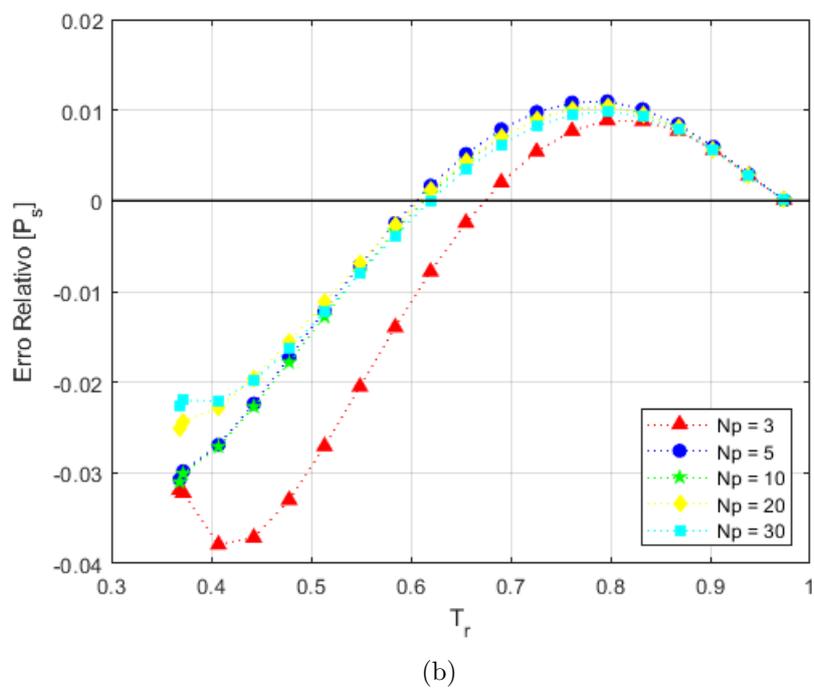
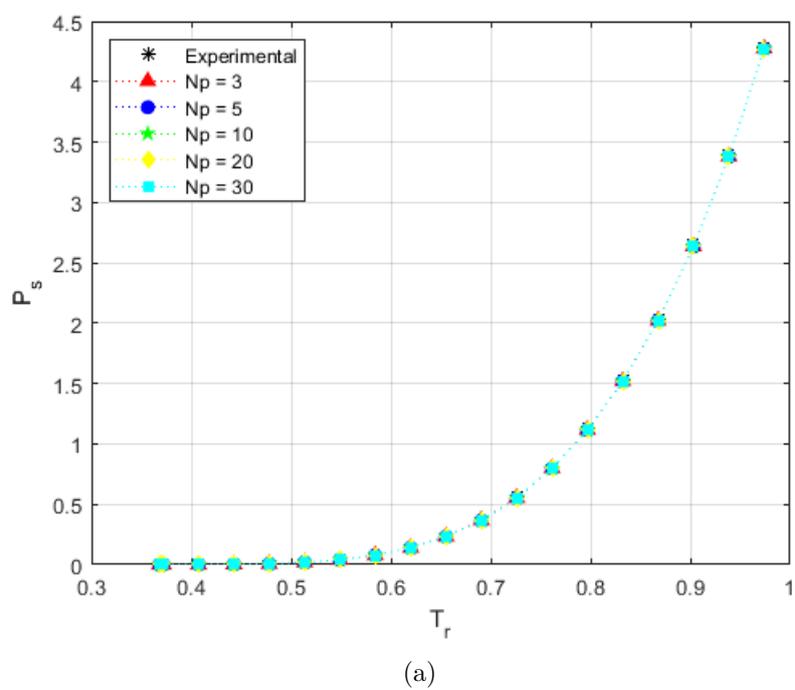
Tal comportamento pode ser melhor visualizado nas Figuras 26 e 27, que mostram em (a) a variação da pressão de vapor e do volume de líquido saturado, respectivamente, em função da temperatura reduzida para o etileno e em (b) os respectivos erros relativos associados a cada propriedade termodinâmica. Conforme pode ser visto, as curvas tendem a se sobrepor para $N_p \geq 10$ em ambos os casos mostrados.

Tabela 13 - C_1 , C_2 e C_3 em função de diferentes N_p para o etileno, com os respectivos DMA% da P_s e do V_l associados.

N_p	C_1	C_2	C_3	DMA% P_s	DMA% V_l
3	0,2591	0,1887	0,1896	1,5415	4,9639
5	0,2250	0,2947	0,0165	1,1716	3,6382
10	0,2111	0,3197	-0,0084	1,1608	3,5270
20	0,2062	0,3295	-0,0158	1,0320	3,5396
30	0,2040	0,3291	-0,0070	0,9983	3,5434

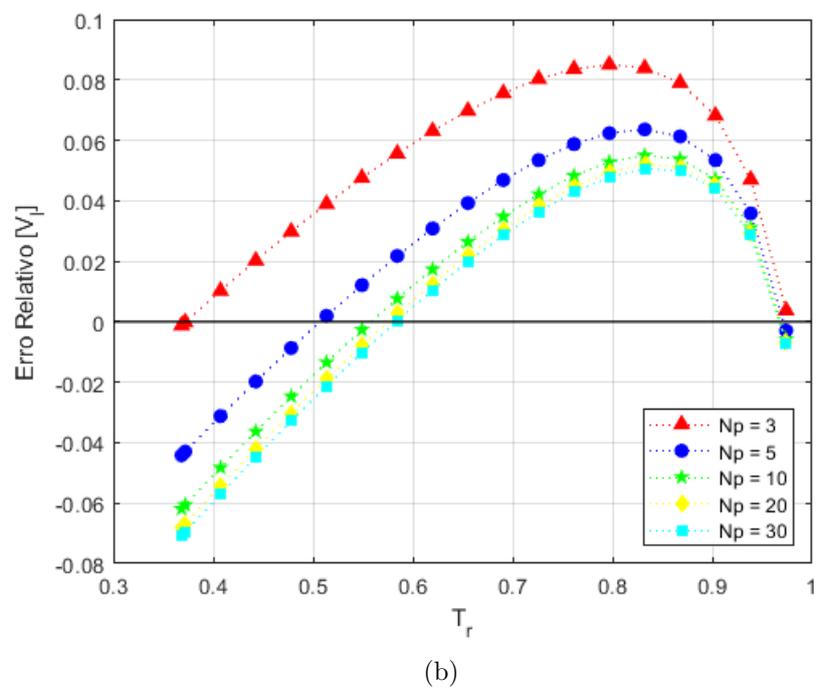
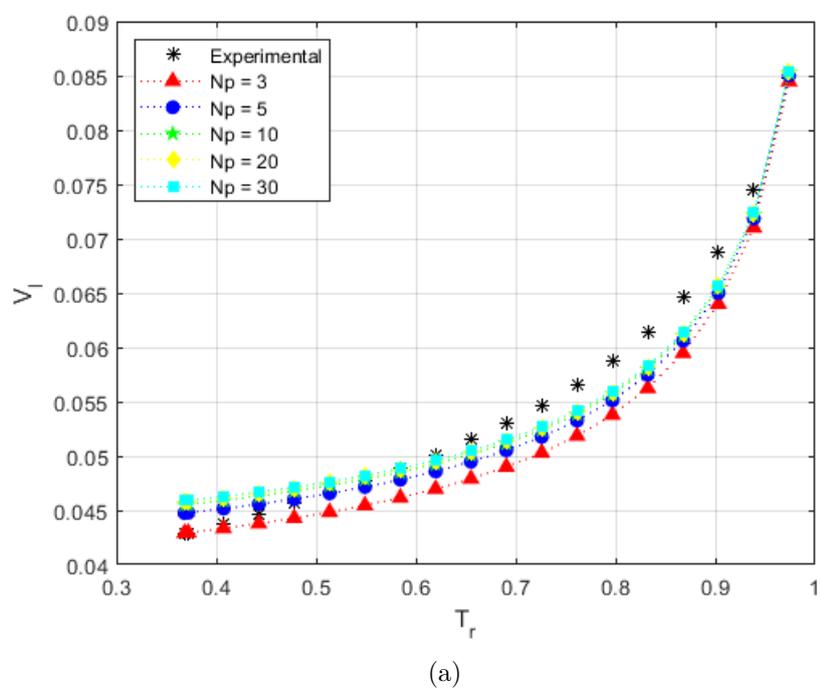
Fonte: A autora, 2022.

Figura 26 - Variação da pressão de saturação em função da temperatura reduzida, com os respectivos erros associados, para diferentes N_p para o etileno.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 27 - Variação do volume de líquido saturado em função da temperatura reduzida, com os respectivos erros associados, para diferentes N_p para o etileno.



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 14 - DMA% da P_s e do V_l em função de diferentes N_p considerando o ponto do Joelho de Pareto.

Substância	P_s			V_l		
	T_{Perry}	$N_p = 10$	Diferença	T_{Perry}	$N_p = 10$	Diferença
Acetona	3,6064	3,3173	0,2891	6,2158	6,2431	0,0273
Argônio	0,3155	0,3182	0,0027	1,7433	1,7363	0,0070
Benzeno	0,3159	0,3814	0,0655	3,4603	3,4684	0,0081
Dióxido de Carbono	0,2482	0,2481	0,0001	1,4587	1,4618	0,0031
Dióxido de Enxofre	0,4029	0,4004	0,0025	3,5354	3,5584	0,0230
Etano	0,4044	0,4373	0,0329	3,9507	3,9712	0,0205
Etanol	1,7010	2,4707	0,7697	3,5999	4,9259	1,3260
Etileno	1,1565	1,1736	0,0171	3,5387	3,5293	0,0094
Flúor	1,7853	1,8110	0,0257	3,0053	3,0110	0,0057
Hélio	1,6764	1,6813	0,0049	0,7570	0,7255	0,0315
Hidrogênio	3,1013	3,1046	0,0033	1,2780	1,2740	0,0040
Metano	0,2818	0,3084	0,0266	2,3286	2,3750	0,0464
Metanol	9,5877	10,0400	0,4523	5,7210	5,7562	0,0352
Monóxido de Carbono	0,5397	0,5414	0,0017	1,5933	1,5916	0,0017
Nitrogênio	0,3325	0,3384	0,0059	2,2549	2,2818	0,0269
Óxido Nitroso	2,8424	2,8418	0,0006	2,2611	2,2273	0,0338
Oxigênio	0,6924	0,6809	0,0115	3,1557	3,1529	0,0028
Propileno	2,0359	2,5464	0,5105	4,2369	4,3766	0,1397
Sulfato de Hidrogênio	0,8473	0,8963	0,0490	2,8228	2,7951	0,0277

Fonte: A autora, 2022.

Assim, na Tabela 14 são apresentados os DMA% da pressão de saturação e do volume de líquido saturado em função da quantidade de pontos experimentais considerados no Capítulo 6 (T_{Perry}) e de $N_p = 10$ para todas as substâncias testadas (com exceção da água, substância para a qual a correlação de Rackett falha em parte da região de saturação (GREEN; PERRY, 2008)), considerando os conjuntos de parâmetros C_1 , C_2 e C_3 da EOS GEOS3C associados aos pontos dos joelhos de Pareto (“Intermediário”, como na Seção 6.4). Nota-se que os valores obtidos são próximos para praticamente todas as substâncias testadas, sendo 1,3260 a maior diferença observada (referente ao etanol na correlação do volume de líquido saturado). Tais resultados sugerem que pode-se adotar, alternativamente, $N_p = 10$ nas correlações de Riedel e de Rackett.

APÊNDICE D – Propriedades termodinâmicas calculadas nos extremos das frentes de Pareto

Conforme mencionado no Capítulo 6, os valores das propriedades termodinâmicas calculadas nos extremos das regiões viáveis das frentes de Pareto, ou seja, para os pontos correspondentes ao melhor DMA% da pressão de saturação e ao melhor DMA% do volume de líquido saturado da Tabela 3, podem ser vistos nas Tabelas 15 e 16.

Vale a pena lembrar que esses modelos correspondem a compromissos extremos, ou seja, para utilizar o conjunto de parâmetros C_1 , C_2 e C_3 da EOS GEOS3C correspondente ao melhor DMA% da pressão de saturação, o usuário final deve estar ciente de que um alto DMA% do volume de líquido saturado está sendo aceito (e vice-versa).

Tabela 15 - DMA% das propriedades termodinâmicas do MOP, do volume de vapor saturado e das propriedades de vaporização, considerando os pontos extremos das regiões viáveis das frentes de Pareto.

Substância	P_s		V_l		V_v		ΔH^{vap}		ΔS^{vap}		ΔU^{vap}	
	MDP	MDV	MDP	MDV	MDP	MDV	MDP	MDV	MDP	MDV	MDP	MDV
Acetona	0,9900	9,5456	9,5347	6,0216	1,4634	1,5261	1,7705	3,6120	1,8191	3,4478	1,7878	3,9767
Água	0,8624	9,2317	8,6798	2,5803	1,6872	1,7443	2,5647	6,8702	2,5507	6,5731	2,6391	7,3977
Argônio	0,2639	9,2700	7,6395	0,9561	2,7771	1,9117	4,1349	17,2806	4,1406	16,5319	4,1516	19,4504
Benzeno	0,2239	9,0366	7,1495	3,0566	2,6036	2,2263	3,2689	10,6640	3,2820	10,2032	3,2662	11,5065
Dióxido de Carbono	0,2519	2,6328	7,9404	1,1206	4,1000	3,4048	5,9433	10,6136	5,9418	10,4236	5,9806	11,5284
Dióxido de Enxofre	0,1608	10,0262	9,1093	3,1751	1,9867	1,7769	3,2656	10,0467	3,2761	9,5661	3,2636	10,7767
Etano	0,2567	9,5369	8,7647	3,7355	1,8868	1,6593	2,4944	6,2005	2,5097	5,7615	2,4856	6,5924
Etanol	1,5962	9,2099	7,5119	3,3890	3,9997	3,8229	4,4447	10,2021	4,5224	9,8701	4,3788	10,5805
Etileno	0,9701	9,4229	7,9220	3,2541	1,8976	1,6329	2,4008	7,2805	2,3863	6,8361	2,3876	7,8210
Flúor	0,5789	9,4520	9,5199	2,6824	2,1551	1,8582	2,4890	8,1848	2,5477	7,6574	2,4388	8,8090
Hélio	1,7049	11,2627	8,7035	1,3343	3,3556	2,7318	5,6381	13,8542	5,5525	13,2638	5,9589	17,0351
Hidrogênio	0,6087	9,5051	8,2198	0,5841	2,0850	1,4568	2,9398	13,7491	3,0313	12,9697	2,9236	15,9896
Metano	0,2311	8,9874	6,8709	1,7787	2,8379	2,2824	4,9199	14,4755	4,9333	13,7743	4,9310	15,8944
Metanol	2,9303	9,2516	9,3916	5,6253	3,1057	3,1515	4,0933	3,4049	4,2310	3,7437	4,0787	3,6105
Monóxido de Carbono	0,4803	9,5060	9,0567	0,9792	2,2312	1,5585	3,4276	14,0612	3,4465	13,3950	3,4387	15,6165
Nitrogênio	0,2809	9,0945	7,0995	1,6609	2,7169	2,1139	3,8366	14,0265	3,8629	13,3492	3,8215	15,4787
Óxido Nitroso	2,7319	11,9388	8,4135	1,4923	2,7666	2,0836	6,8795	19,0824	6,7359	18,4140	7,2961	21,1883
Oxigênio	0,5126	9,4382	6,2907	2,8493	1,8143	1,5436	2,0725	7,3901	2,1214	6,8955	2,0304	7,9971
Propileno	0,3286	9,6148	8,4699	3,9962	1,7292	1,5465	2,4093	5,6740	2,4396	5,3041	2,3883	5,9882
Sulfato de Hidrogênio	0,7301	9,1609	6,4590	2,2478	4,3136	3,9401	7,5220	16,5732	7,5662	16,0504	7,5308	17,7628

Legenda: MDP - melhor DMA% da P_s e MDV - melhor DMA% do V_l .

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 16 - DMA% das propriedades termodinâmicas dependentes da derivada segunda da função de temperatura considerando os pontos extremos das regiões viáveis das frentes de Pareto.

Substância	C_p^l		C_p^v		C_v^l		C_v^v	
	MDP	MDV	MDP	MDV	MDP	MDV	MDP	MDV
Acetona	53,3998	39,6370	94,8654	95,2011	59,2724	43,6286	87,9953	88,1607
Água	34,8789	17,7761	91,2668	91,8846	49,4210	27,5633	73,9825	74,5976
Argônio	22,0662	140,3345	75,9673	75,0746	19,5041	351,9640	42,1922	44,1279
Benzeno	59,1666	45,9978	93,0544	93,5427	67,0233	63,9194	90,9437	91,5317
Dióxido de Carbono	14,0928	55,9796	74,4936	71,7868	25,5551	143,8074	69,0159	67,7946
Dióxido de Enxofre	33,0723	42,9682	86,2804	86,8028	29,9269	86,1821	74,8187	77,2281
Etano	45,7479	33,8862	89,6155	89,9600	41,2028	51,7207	75,1311	76,1103
Etanol	42,6179	36,2146	89,2749	89,6939	60,6527	54,7754	86,9190	87,8392
Etileno	40,1494	34,9990	87,9999	88,6334	31,8900	64,2956	69,7422	71,1288
Flúor	37,6384	39,9634	85,6745	86,4782	21,8216	81,1611	61,5899	63,6894
Hélio	106,1098	75,0207	81,6702	83,4157	66,9141	115,7626	40,7244	46,4361
Hidrogênio	76,1064	140,3574	82,2183	83,1707	57,0030	240,1034	40,7152	44,2531
Metano	37,7691	68,7166	81,6254	82,3010	36,5134	136,1850	68,2249	71,5723
Metanol	49,0334	33,0297	94,8579	95,1146	68,1790	48,4175	87,5075	87,6607
Monóxido de Carbono	28,8407	87,5275	80,9134	81,7384	21,3801	187,5192	63,2210	65,6020
Nitrogênio	32,8808	79,4383	80,7786	81,4811	21,4811	171,9315	62,0026	64,9580
Óxido Nitroso	17,5124	116,1141	81,5864	81,7925	41,3644	236,3100	70,6688	72,7707
Oxigênio	41,6754	36,9536	86,6633	87,5096	28,6856	67,6115	62,5902	64,3019
Propileno	47,6764	38,5302	89,4162	89,6304	46,5155	56,1469	80,8004	81,5418
Sulfato de Hidrogênio	32,2643	67,3556	83,0508	84,0657	26,2141	126,6105	68,2566	72,7086

Legenda: MDP - melhor DMA% da P_s e MDV - melhor DMA% do V_l .

Fonte: A autora, 2022.

APÊNDICE E – Acréscimo da capacidade calorífica isobárica da fase líquida no MOP: Um estudo de caso para a água

Conforme mostrado no Capítulo 6, os resultados numéricos obtidos para os parâmetros ajustáveis da função de temperatura da equação de estado GEOS3C (C_1 , C_2 e C_3) via otimização multi-critério nos três cenários de otimização considerados levam a estimativas ruins para as propriedades termodinâmicas que envolvem a derivada segunda da função de temperatura na sua formulação.

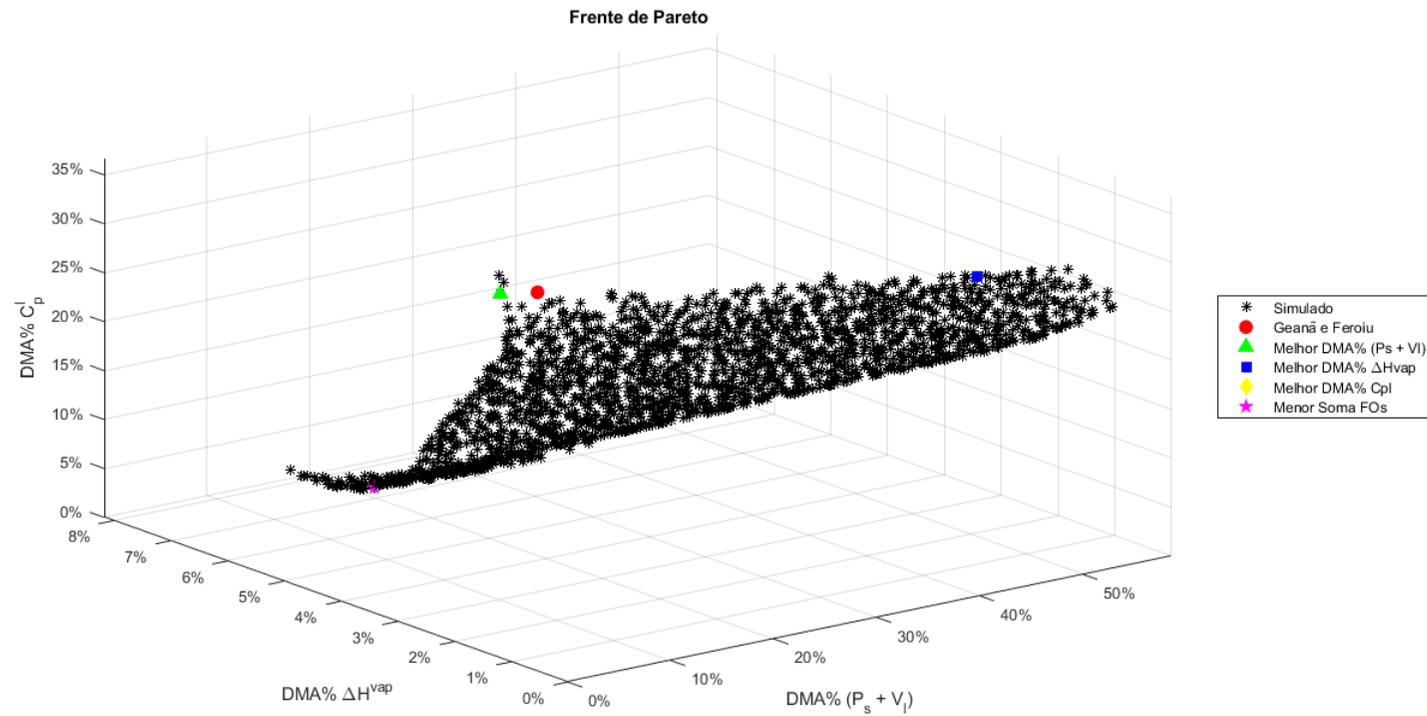
Nesse Apêndice, a capacidade calorífica isobárica da fase líquida é acrescentada no MOP, juntamente com as propriedades do equilíbrio de fases combinadas (pressão de saturação e volume de líquido saturado) e a entalpia de vaporização. Novamente, os dados experimentais disponíveis no *Handbook* de Green e Perry (2008) para a água são utilizados no ajuste de parâmetros do modelo, restringindo-se a faixa de temperatura ao intervalo $T_{\text{ponto triplo}} \leq T \leq 95\% T_{\text{ponto crítico}}$.

Os resultados da otimização de Pareto, ou seja, a frente e o conjunto ótimo de Pareto (sem corte), para esse cenário de otimização são apresentados nas Figuras 28 a 31. Observações análogas às que foram feitas na Seção 6.5 aplicam-se aqui.

Em destaque nas Figuras 28 a 31 estão os pontos correspondentes ao melhor DMA% das propriedades do equilíbrio de fases combinadas ($P_s + V_l$), melhor DMA% da entalpia de vaporização, melhor DMA% da capacidade calorífica isobárica da fase líquida e menor soma das funções-objetivo. Mais uma vez, os valores ótimos obtidos para as propriedades separadamente não coincidem (o que já era esperado). Ademais, o modelo da literatura (Geană e Feroiu) também é apresentado e nota-se que ele representa uma solução dominada.

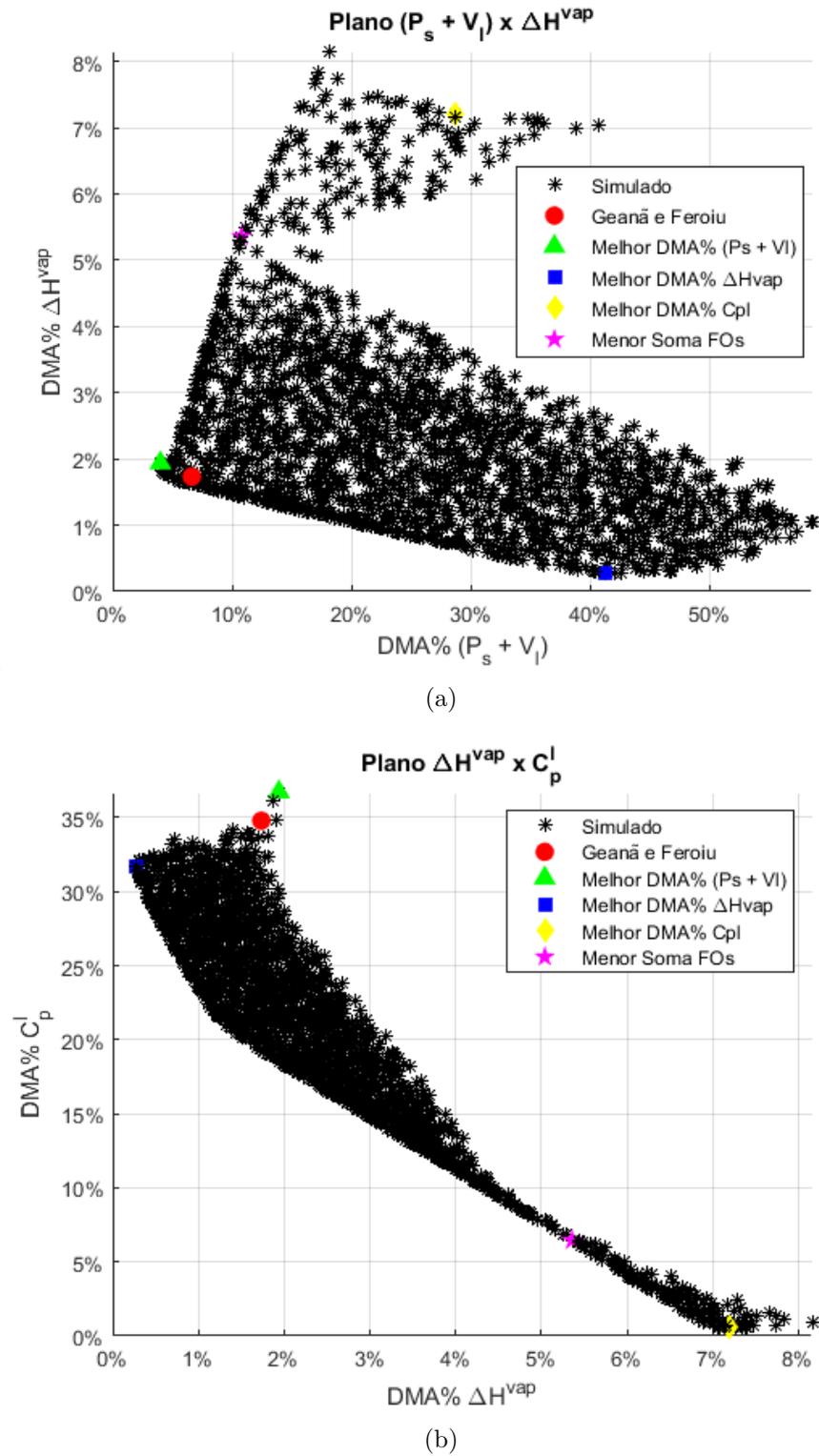
A fim de validar os resultados com dados experimentais disponíveis na literatura e de comparar os modelos obtidos nesse cenário de otimização com os que foram apresentados no Capítulo 6, as propriedades termodinâmicas consideradas nesta Tese de Doutorado foram recalculadas segundo o novo conjunto ótimo de Pareto. Os modelos correspondentes à otimização individual de cada função-objetivo e o associado à menor soma das funções-objetivo são escolhidos para tal fim. Os valores dos parâmetros C_1 , C_2 e C_3 da EOS GEOS3C associados à esses modelos encontram-se na Tabela 17.

Figura 28 - Frente de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: $(P_s + V_l)$, ΔH^{vap} e C_p^l .



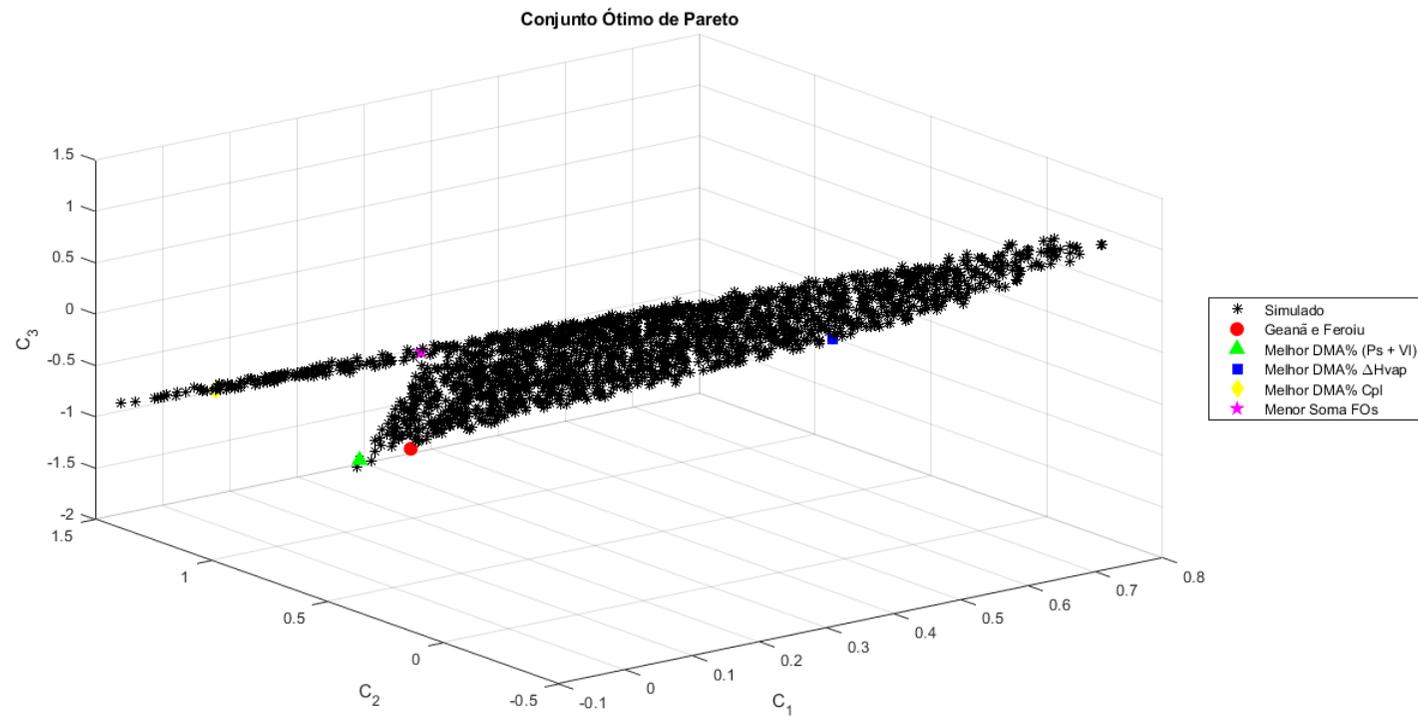
Fonte: A autora, 2022.

Figura 29 - Planificações da frente de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objeto: $(P_s + V_l)$, ΔH^{vap} e C_p^l .



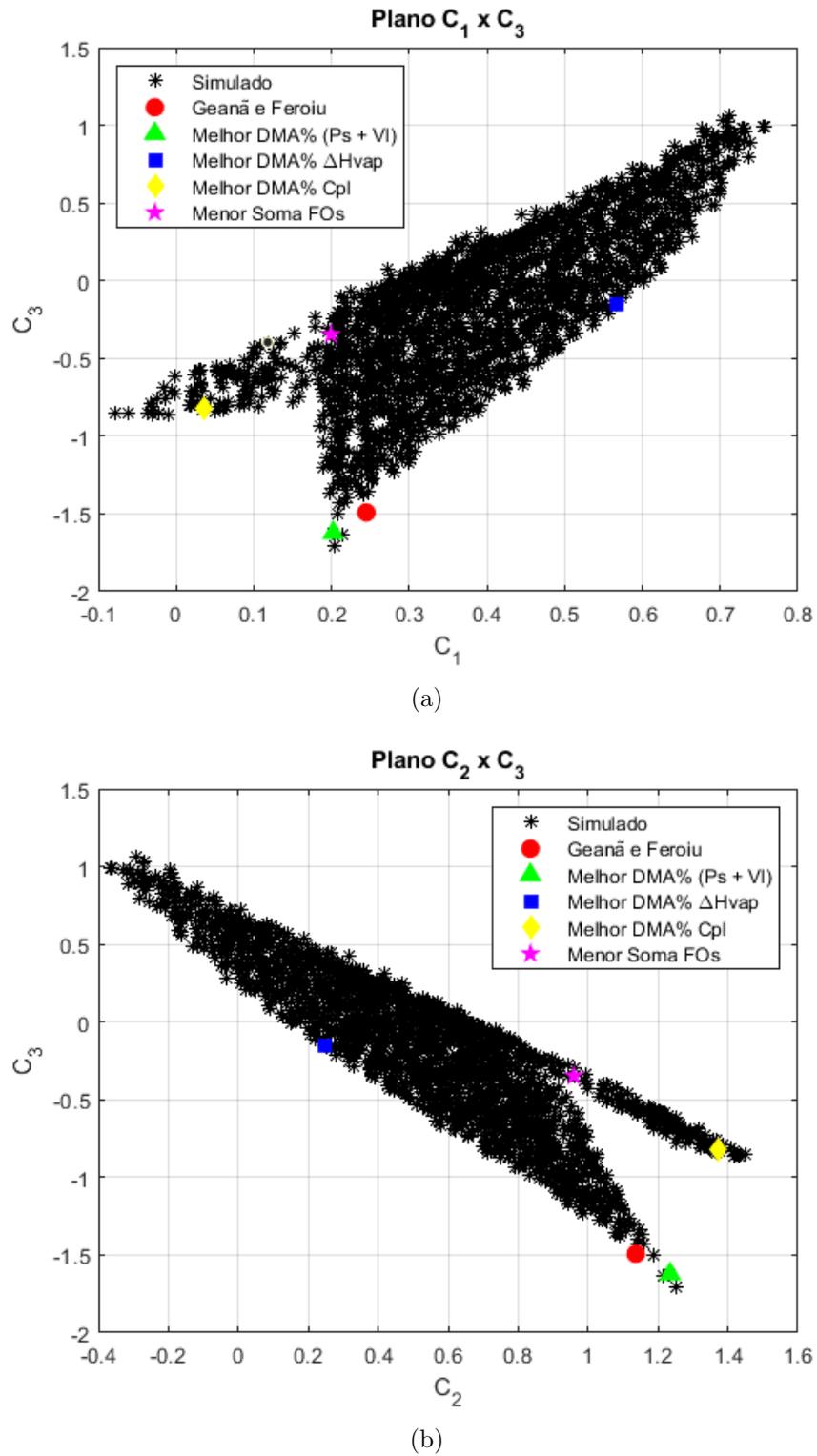
Fonte: A autora, 2022.

Figura 30 - Conjunto ótimo de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo:
 $(P_s + V_l)$, ΔH^{vap} e C_p^l .



Fonte: A autora, 2022.

Figura 31 - Planificações do conjunto ótimo de Pareto para a água considerando as seguintes funções-objetivo: $(P_s + V_l)$, ΔH^{vap} e C_p^l .



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 17 - Valores obtidos para os parâmetros da EOS GEOS3C para a água considerando os pontos de mínimo para as diferentes funções-objetivo consideradas no MOP.

Função-objetivo	C_1	C_2	C_3
$\min(P_s + V_l)$	0,2022	1,2347	-1,6222
$\min(\Delta H^{vap})$	0,5658	0,2455	-0,1505
$\min(C_p^l)$	0,0357	1,3730	-0,8235
$\min(f_1 + f_2 + f_3)$	0,1992	0,9598	-0,3467

Fonte: A autora, 2022.

Os DMA% das propriedades termodinâmicas associados à esses modelos podem ser vistos na Tabela 18. Da análise desses resultados, conclui-se que: (i) minimizando apenas as propriedades do equilíbrio de fases, $\min(P_s + V_l)$, como no cenário de otimização bi-critério, obtém-se uma representação acurada da pressão de saturação, dos volumes saturados e das propriedades de vaporização; (ii) considerando-se a otimização individual de uma propriedade termodinâmica dependente da derivada primeira da função de temperatura, $\min(\Delta H^{vap})$, há uma redução nos desvios associados às propriedades de vaporização e ao volume de vapor saturado, porém há uma deterioração na predição das propriedades do equilíbrio de fases (em particular, do volume de líquido saturado); (iii) minimizando apenas a capacidade calorífica isobárica da fase líquida, $\min(C_p^l)$, nota-se que há uma redução nos desvios associados às capacidades caloríficas (isobárica e isocórica) da fase líquida e uma deterioração na predição da pressão de saturação, dos volumes saturados e das propriedades de vaporização; e (iv) considerando-se a otimização simultânea das propriedades termodinâmicas consideradas no MOP, $\min(f_1 + f_2 + f_3)$, nota-se que a pressão de saturação e as propriedades de vaporização (entalpia, entropia e energia interna) apresentam uma deterioração nos DMA% quando comparadas ao cenário de otimização bi-critério, enquanto os volumes de líquido e de vapor saturados e as capacidades caloríficas (isobárica e isocórica) da fase líquida apresentam uma melhoria.

É importante destacar que em nenhum dos quatro casos apresentados ocorre uma variação significativa nos desvios associados às capacidades caloríficas da fase vapor. Além disso, tais observações mostram a natureza conflitante dessa classe de problemas de otimização, nos quais para se obter uma melhoria na predição de uma dada propriedade termodinâmica deve-se aceitar uma deterioração em outra.

Os resultados apresentados nesse Apêndice são baseados no artigo “*Analysis of different multiobjective optimization scenarios in estimating the adjustable parameters of a generalized cubic equation of state*”, submetido ao XXV Encontro Nacional de Modelagem Computacional (2022), de autoria de Gêssica Ramos da Silva e colaboradores.

Tabela 18 - DMA% das propriedades termodinâmicas para a água considerando os pontos de mínimo para as diferentes funções-objetivo consideradas no MOP.

Propriedade Termodinâmica	$\min(P_s + V_l)$	$\min(\Delta H^{vap})$	$\min(C_p^l)$	$\min(f_1 + f_2 + f_3)$
P_s	1,0691	3,2924	10,0825	7,3840
V_l	2,8219	35,0162	16,9460	2,7384
V_v	1,7675	1,4664	1,9680	1,7559
ΔH^{vap}	2,9092	2,8385	6,7677	6,0735
ΔS^{vap}	2,8971	1,0397	7,1392	5,6745
ΔU^{vap}	3,0025	3,1037	7,1358	6,4273
C_p^l	33,3826	29,8671	1,6171	6,9763
C_p^v	91,3633	91,1609	91,5459	91,4480
C_v^l	46,4801	51,5147	10,7866	20,4457
C_v^v	73,7106	75,1789	73,0252	73,8808

Fonte: A autora, 2022.