



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

Noelle Cristina do Amaral Viana

**Estimativa de parâmetros para a Equação Patel Teja por meio
da otimização multiobjetivo com três objetivos**

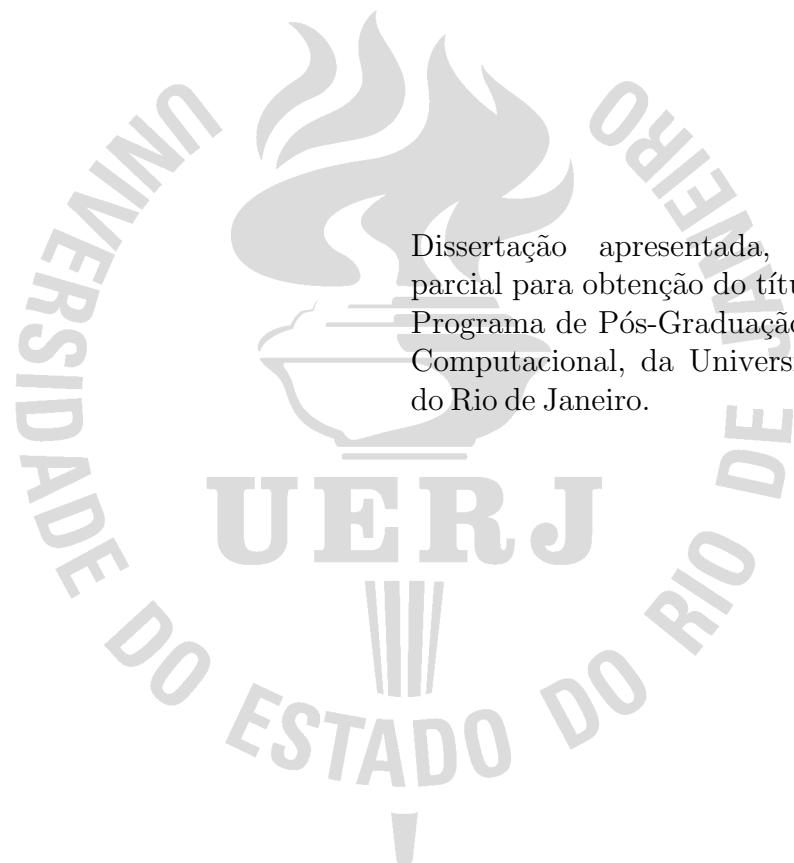
Nova Friburgo

2024

Noelle Cristina do Amaral Viana

**Estimativa de parâmetros para a Equação Patel Teja por meio da otimização
multiobjetivo com três objetivos**

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



Orientador: Prof. Dr Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira

Nova Friburgo

2024

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

V614 Viana, Noelle Cristina do Amaral.
Estimativa de parâmetros para a equação Patel Teja por meio
da otimização multiobjetivo com três objetivos / Noelle Cristina do
Amaral Viana. - 2024.
79 f. : il.

Orientador: Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Estimativa de parâmetros - Termodinâmica - Teses. 2.
Equações de estado - Teses. 3. Otimização matemática – Teses. I.
Oliveira, Luiz Nélio Henderson Guedes de. II. Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 519.233.2:519.863

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

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

Assinatura

Data

Noelle Cristina do Amaral Viana

Estimativa de parâmetros para a Equação Patel Teja por meio da otimização multiobjetivo com três objetivos

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem ComputacionalModelagem Computacional, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 29 de Janeiro de 2024.

Banca Examinadora:

Prof. Dr Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira (Orientador)
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr Acir Moreno Soares Junior
Centro Acadêmico de Ciência da Computação - UFSJ

Prof. Dr Joaquim Teixeira de Assis
Instituto Politécnico - UERJ

Nova Friburgo
2024

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade de poder concluir uma etapa importante da minha jornada acadêmica.

Agradeço à minha mãe que sempre deu apoio necessário, buscando me incentivar em tudo que me proponho a fazer.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira, pelo apoio e incentivo.

Agradeço ainda ao meu amigo Breno de Souza Mota, que foi um grande parceiro e incentivador durante esse processo.

Agradeço aos membros da banca avaliadora desta dissertação de Mestrado (Prof.Dr Acir Moreno Soares Junior e Prof. Dr Joaquim Teixeira de Assis)

Aos amigos de curso, que foram importantes pela colaboração e também troca de ideias.

Agradeço ao Instituto politécnico (IPRJ), por ter propiciado um ambiente acolhedor, onde tive o prazer de aprender de uma forma leve.

RESUMO

VIANA, Noelle Cristina do Amaral. *Estimativa de parâmetros para a Equação Patel-Teja por meio da otimização multiobjetivo com três objetivos*. 2024. 79 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2024.

A estimativa de parâmetros empíricos para as equações de estado segue uma abordagem clássica, minimizando uma função que agrupa os desvios relativos da pressão de saturação e do volume do líquido saturado dos fluidos de interesse em diferentes temperaturas. Essa metodologia, além de esconder o conflito existente no ajuste das duas propriedades termodinâmicas, negligencia o desvio do volume do gás saturado e de funções correlatas, como a entalpia de vaporização. Neste trabalho os parâmetros empíricos da Equação Patel-Teja foram estimados com três funções objetivo que avaliam de forma independente o desvio da pressão de saturação, do volume do líquido saturado e da entalpia de vaporização de substâncias puras. As frentes de Pareto resultantes foram geradas por meio de uma técnica de refinamento com a imposição de restrições no contradomínio em conjunto com o método de otimização multiobjetivo MOPSO-Light. A metodologia aplicada permitiu a visualização, a definição e o aumento da densidade de pontos no interior das chamadas regiões de “joelho”. Os parâmetros ótimos escolhidos dentro destas regiões apresentaram uma melhor performance global na predição das propriedades termodinâmicas.

Palavras-chave: estimativa de parâmetros; multi objetivo; equação de estado Patel-Teja.

ABSTRACT

VIANA, Noelle Cristina do Amaral. *Parameter estimation for the Patel Equation Teja through multi-objective optimization with three objectives.* 2024. 79 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2024.

The estimation of empirical parameters for the equations of state follows a classical approach, minimizing a function that aggregates the relative deviations of the saturation pressure and saturated liquid volume of the fluids of interest at different temperatures. This methodology, in addition to hiding the conflict in the adjustment of the two thermodynamic properties, neglects the deviation of the volume of the saturated gas and related functions, such as the enthalpy of vaporization. In this work, the empirical parameters of the Patel-Teja Equation were estimated with three objective functions that independently evaluate the deviation of the saturation pressure, the volume of the saturated liquid and the enthalpy of vaporization of pure substances. The resulting Pareto fronts were generated using a refinement technique with the imposition of restrictions on the codomain in conjunction with the multi-objective optimization method MOPSO-Light. The methodology applied allowed the visualization, the definition and increase in the density of points within the so-called “knee” regions. The optimal parameters chosen within these regions presented a better overall performance in predicting thermodynamic properties.

Keywords: parameter estimation; multi objective; Patel-Teja equation of state.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Frente de Pareto da Água.	35
Figura 2 - Conjunto ótimo de Pareto da Água.	36
Figura 3 - Primeiro refinamento ($FO_1 < 5\%$).	37
Figura 4 - Segundo refinamento ($FO_1 < 1\%$).	37
Figura 5 - Terceiro refinamento ($FO_1 < 0.5\%$).	38
Figura 6 - Conjunto ótimo de Pareto final da Água.	39
Figura 7 - Frente de Pareto do Propano.	40
Figura 8 - Conjunto ótimo de pareto do Propano.	41
Figura 9 - Primeiro refinamento ($FO_1 < 5\%$).	42
Figura 10 - Segundo refinamento ($FO_1 < 1\%$).	43
Figura 11 - Terceiro refinamento ($FO_1 < 0.5\%$).	44
Figura 12 - Conjunto ótimo de Pareto da Água.	52
Figura 13 - Conjunto ótimo de Pareto da Água.	52
Figura 14 - Conjunto ótimo de Pareto da Água.	53
Figura 15 - Conjunto ótimo de Pareto da Água.	53
Figura 16 - Conjunto ótimo de Pareto da Amônia.	54
Figura 17 - Conjunto ótimo de Pareto da Amônia.	54
Figura 18 - Conjunto ótimo de Pareto da Amônia.	55
Figura 19 - Conjunto ótimo de Pareto da Amônia.	55
Figura 20 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.	56
Figura 21 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.	56
Figura 22 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.	57
Figura 23 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.	57
Figura 24 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.	57
Figura 25 - Conjunto ótimo de Pareto do Metanol.	58
Figura 26 - Conjunto ótimo de Pareto do Metanol.	58
Figura 27 - Conjunto ótimo de Pareto do Monóxido de Carbono.	59
Figura 28 - Conjunto ótimo de Pareto do Monóxido de Carbono.	59
Figura 29 - Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.	60
Figura 30 - Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.	60
Figura 31 - Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.	61
Figura 32 - Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.	61
Figura 33 - Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.	62
Figura 34 - Conjunto ótimo de Pareto do Benzeno.	62
Figura 35 - Conjunto ótimo de Pareto do Benzeno.	63
Figura 36 - Conjunto ótimo de Pareto do Benzeno.	63

Figura 37 - Conjunto ótimo de Pareto do Butano.	64
Figura 38 - Conjunto ótimo de Pareto do Butano.	64
Figura 39 - Conjunto ótimo de Pareto do Butano.	65
Figura 40 - Conjunto ótimo de Pareto do Butano.	65
Figura 41 - Conjunto ótimo de Pareto do Butano.	66
Figura 42 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Carbono.	66
Figura 43 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Carbono.	67
Figura 44 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Carbono.	67
Figura 45 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Carbono.	68
Figura 46 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Carbono.	68
Figura 47 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclohexano.	69
Figura 48 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclohexano.	69
Figura 49 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclohexano.	69
Figura 50 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclohexano.	70
Figura 51 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclopropano.	70
Figura 52 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclopropano.	71
Figura 53 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclopropano.	71
Figura 54 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclopropano.	72
Figura 55 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclopropano.	72
Figura 56 - Conjunto ótimo de Pareto do Decano.	73
Figura 57 - Conjunto ótimo de Pareto do Decano.	73
Figura 58 - Conjunto ótimo de Pareto do Decano.	74
Figura 59 - Conjunto ótimo de Pareto do Decano.	74
Figura 60 - Conjunto ótimo de Pareto do Dodecano.	75
Figura 61 - Conjunto ótimo de Pareto do Dodecano.	75
Figura 62 - Conjunto ótimo de Pareto do Dodecano.	76
Figura 63 - Conjunto ótimo de Pareto do Dodecano.	76
Figura 64 - Conjunto ótimo de Pareto do Dodecano.	77
Figura 65 - Conjunto ótimo de Pareto do Flúor.	77
Figura 66 - Conjunto ótimo de Pareto do Flúor.	78
Figura 67 - Conjunto ótimo de Pareto do Flúor.	78
Figura 68 - Conjunto ótimo de Pareto do Flúor.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros do MOPSO-Light	30
Tabela 2 - Parâmetros das substâncias polares	45
Tabela 3 - Parâmetros das substâncias não polares	45
Tabela 4 - Desvios para a pressão de vapor	46
Tabela 5 - Desvios para a densidade do líquido saturado	47
Tabela 6 - Desvios para a entalpia de vaporização	48

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	10
1	EQUAÇÕES DE ESTADO	12
1.1	Equação do gás ideal	12
1.2	Equação de Estado de Van der Walls	13
1.3	Equação de Estado de Redlich-Kwong	15
1.4	Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong	17
1.5	Equação de Estado de Peng-Robinson	18
2	EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA PATEL-TEJA	21
2.1	Formulação	21
2.2	Generalização dos parâmetros ζ_c e F	23
2.3	Métodos algébricos para obtenção das raízes de uma Equação de Estado Cúbica	24
3	ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS VIA OTIMIZAÇÃO MUL- TIOBJETIVO	26
3.1	Optimalidade de Pareto	27
3.2	Otimização por enxame de partículas (PSO)	29
3.3	MOPSO-Lighth	29
3.4	Estimativa dos parâmetros	30
3.5	Propriedades Termodinâmicas	31
3.5.1	<u>Pressão de Vapor</u>	31
3.5.2	<u>Densidade do líquido saturado</u>	33
3.5.3	<u>Entalpia de Vaporização - ΔH^{vap}</u>	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1	Água	35
4.2	Propano	40
4.3	Outros resultados	45
	CONCLUSÃO	49
	REFERÊNCIAS	50
	APÊNDICE A – Frentes de Pareto e conjuntos ótimos de Pareto	52

INTRODUÇÃO

Uma equação de estado (EOS, do inglês, Equation Of State) do tipo PVT atribui a associação de equilíbrio entre os parâmetros de pressão, volume e temperatura, a partir dos quais se determinam as demais variáveis de estado como Energia interna, Entalpia e Energia livre de Gibbs dentre outras. O cálculo destas propriedades físicas e termodinâmicas são de grande importância para resolução de problemas na indústrias de processos dentro da engenharia (Cengel; Boles, 2002).

Devido à sua simplicidade, as equações cúbicas de estado são amplamente utilizadas na modelagem termodinâmica de sistemas na indústria do Petróleo. Dentre as EOS's cúbicas mais utilizadas, destacam-se as de Peng-Robinson (P-R), Soave-Redlich-Kowng (S-R-K), cujos parâmetros são calculados a partir das propriedades críticas dos componentes, e a equação de Patel-Teja, uma das que se destacam, dentre outras, que inclui dois parâmetros empíricos ajustáveis ζ e F (Kontogeorgis; Folas, 2010). A evolução das equações de estado avançou de correlações empíricas simples para equações mais sofisticadas, como as EoS cúbicas, para melhor descrever o comportamento de gases e líquidos. Parâmetros empíricos foram introduzidos para ajustar as equações com base em dados experimentais, aumentando sua precisão e adaptabilidade a uma variedade de substâncias e condições (Smith; Ness; Abbott, 2005).

A determinação desses parâmetros envolve a minimização dos desvios das propriedades físicas e termodinâmicas calculadas comparados com dados experimentais das substâncias puras. No método clássico, utilizado no trabalho original, cria-se uma única função objetivo que agrupa os desvios da pressão de saturação (P_{sat}) e da densidade do líquido saturado (D_{sat})(Patel; Teja, 1982). Na última década o emprego da otimização multiobjetivo abriu uma nova perspectiva para a estimativa de parâmetros empíricos e tem sido na última década aplicada à engenharia química e ainda à estimativa de parâmetros(Rangaiah Gade Pandu, 2020). Em uma tese recente (Mota, 2019), a estimativa dos parâmetros empíricos da EOS Patel-Teja foi realizada por meio de uma análise multiobjetivo, que evidenciou o conflito entre os desvios relativos da PSat e da DLSSat e encontrou uma correlação entre os seus dois parâmetros na chamada frente de Pareto.

Neste trabalho estendeu-se a análise multiobjetivo com a introdução de uma terceira função, que minimiza o desvio relativo da entalpia de vaporização, cujo valor depende do volume do gás saturado. Assim, o desvio do volume dos componentes na fase gasosa é ajustado de forma indireta.

A Equação Patel-Teja é detalhada com as equações utilizadas no cálculo de todos os seus parâmetros. Posteriormente, apresenta-se a metodologia para otimização - multi objetivo, bem como algoritmo estocástico, MOPSO-Light, os resultados são apresentadas as frentes de Pareto geradas para 20 substâncias polares e não polares, mostrando o passo

a passo do refinamento que foi empregado.

1 EQUAÇÕES DE ESTADO

As equações de estado são bastante utilizadas no cálculo de propriedades termodinâmicas, mais especificamente, nas propriedades volumétricas, ou seja, o volume molar ou específico. Também são muito empregadas em propriedades calóricas, como: entalpia, entropia, capacidade calorífica, entre outras aplicadas ao cálculo de propriedades de substâncias puras e misturas. Equações de estado representam as superfícies *PVT*. E podem ser definidas da seguinte forma:

$$f(P, v, T) = 0 \quad (1)$$

1.1 Equação do gás ideal

A revolução industrial trouxe consigo a constante utilização de máquinas térmicas, que ao longo dos anos propiciaram impactos ecológicos de grande proporção. E com o avanço de estudos nessa área, foi necessário compreender os processos dos gases no lado interno. Os gases ideais são conhecidos por seu comportamento e propriedades previsíveis sob diferentes condições que podem ser calculadas a partir de dados experimentais. A dependência da pressão da taxa de deformação e taxa de liberação de calor são duas outras propriedades exploradas em gases ideais (Perry; Green; Maloney, 1997). Esses gases exibem o mesmo comportamento quando expostos a certas condições. Em geral, a EDO mais simples encontrada na literatura é aquela que representa as propriedades *PVT* e um gás ideal, expressas pela seguinte equação:

$$Pv = RT \quad (2)$$

onde: v é o volume moral e R é chamado de constante universal dos gases

A equação do estado $Pv = RT$ descreve o comportamento de um gás ideal em qualquer pressão, ou o comportamento limite de um gás quando a pressão se aproxima de zero. Porém, essa equação não se torna válida quando confrontada com o comportamento real dos gases, como a transição do gás para o líquido (Perry; Green; Maloney, 1997).

O coeficiente de compressibilidade é um coeficiente que expressa a diferença entre o gás real e o gás ideal, e pode ser obtido a partir da razão entre o volume teórico e o volume experimental. O coeficiente de compressibilidade pode ser obtido por meio da

equação:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (3)$$

Para um gás ideal Z será sempre igual a 1, para um gás real o volume será função da pressão e da temperatura.

1.2 Equação de Estado de Van der Walls

As equações de estado podem ser interpretadas como correções de um gás ideal em termos de volume específico e volume molar (Malzi et al., 2020). A equação de van der Walls introduz a relação entre atração e repulsão entre as moléculas e o volume molar das moléculas, então existe um termo a que é o termo para atração e repulsão e um termo b que é o volume molar das moléculas (Santis; Gironi; Marrelli, 1976).

Van der Walls propôs, em meados de 1873, alguns ajustes para a equação dos gases ideais, tendo como finalidade a obtenção de uma equação que pudesse representar resultados experimentais de maneira mais precisa. Em geral, a equação de van der Walls indica que a pressão de um sistema pode ser representada pela adição de dois termos:

$$P = P_R + P_A \quad (4)$$

onde: P_R é o termo que representa a pressão ocasionada por conta das forças de repulsão entre as moléculas e P_A representa a força originada por meio das forças de atração entre as moléculas (Waals, 1873). A primeira modificação proposta por van der Walls referiu-se a um problema relacionado a equação do gás ideal, ou seja, ele observou que um gás quando exposto à uma pressão infinita o volume é nulo no zero absoluto de temperatura (0 K). Ao realizar essa correção, a nova equação fornece um volume que é positivo e finito para um gás a 0 K, adicionando uma constante positiva (b) ao volume ideal:

$$V = \frac{RT}{P} + b \quad (5)$$

A equação de van der Walls pode ser escrita do seguinte modo:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (6)$$

onde: P é a pressão, T é a temperatura absoluta, V é conhecido como volume molar e R é a constante universal dos gases. A constante a da equação corresponde às forças de atração entre essas moléculas, já a constante b está diretamente ligada à dimensão molecular.

Quando a curva isotérmica crítica passa pelo ponto de inflexão no ponto crítico e observa-se que a inclinação neste ponto é zero, pode-se obter as restrições de igualdade:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (7)$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (8)$$

Devido às forças atrativas entre as moléculas, a pressão é menor do que seria se elas não estivessem presentes. Então, reescrevendo a equação Eq. 2 com a pressão como variável dependente e calculando a diferença da pressão em função da atração molecular, é obtido a equação originalmente idealizada por van der Waals.

$$P = \frac{RT}{(V - b) - \frac{a}{v^2}} \quad (9)$$

Escrevendo a EDE VDW para o ponto crítico, obtém-se:

$$P_c = \frac{RT_c}{(V_c - b) - \frac{a}{v_c^2}} \quad (10)$$

Posteriormente, são obtidas as derivadas:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Tc} = \frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a_c}{v_c^3} = 0 \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{Tc} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} + \frac{6a_c}{V_c^4} = 0 \quad (12)$$

As equações que definem as propriedades críticas em função dos parâmetros a e b são destacadas a seguir:

$$P_c = \frac{a_c}{27b^2} \quad (13)$$

$$T_c = \frac{8a_c}{27Rb} \quad (14)$$

Combinando as equações que foram formadas para a pressão, temperatura e volume molar, têm - se:

$$a_c = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (15)$$

e

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (16)$$

Geralmente as formas envolvendo o volume molar na parte crítica são evitadas, pois nesse caso, ele tem precisão menor do que P_c e T_c .

1.3 Equação de Estado de Redlich-Kwong

A equação proposta por Redlich e Kwong, 1949 é representada na forma:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{T^{0.5}V(V + b)} \quad (17)$$

onde:

$$a = 0,427480 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad (18)$$

e

$$b = 0,086640 \frac{RT_c}{P_c} \quad (19)$$

No modelo proposto do Redlich - Kwong (EDE RK), O termo atrativo torna-se dependente da temperatura, enquanto o termo b permanece constante.

Pode - se representar a Eq. 6 como um polinômio cúbico com o fator de compressibilidade Z do seguinte modo:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B^2 - B)Z - AB = 0 \quad (20)$$

em que:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^{2,5}}; \quad (21)$$

$$B = \frac{bP}{RT}; \quad (22)$$

$$Z_c = \frac{1}{3}. \quad (23)$$

Uma consideração teórica importante na derivação da equação de Redlich-Kwong (RK) é a análise experimental que o volume de todos os gases chega próximo de um limite alta pressão. Redlich e Kwong assumiram um valor dado por:

$$b = 0.26V_c \quad (24)$$

Deve-se enfatizar que a equação de Redlich-Kwong é uma melhoria significativa

em relação à equação de van der Walls porque tem melhor precisão numérica e também alcança uma excelente equação de estado de dois parâmetros para a fase gasosa em fluidos e misturas simples. Muitos estudos realizados por diversos autores surgiram, gerando assim, revisões da literatura sobre tais modificações impostas, mas em meados de 1972, a modificação proposta por Soave, também chamada de EDE RKS, teve uma grande importância para os estudos futuros em termos práticos de aplicações.

1.4 Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong

Soave (1972), propôs um modelo representado pela seguinte equação:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a[T]}{V(V + b)} \quad (25)$$

Neste modelo foi mantido o mesmo parâmetro b adotado na EDE RK. As constantes $a[T]$ e b são apresentadas a seguir:

$$a[T] = a_c \alpha(T), \quad (26)$$

em que:

$$a_c = 0,427480 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (27)$$

e

$$b = 0,086640 \frac{RT_c}{P_c} \quad (28)$$

Desse modo, um conjunto de $\alpha[T]$ para hidrocarbonetos é obtido, satisfazendo assim o critério da fugacidade:

$$f^L = f^V \quad (29)$$

Quando os valores para $\alpha[T]^{\frac{1}{2}}$ foram plotados, foram obtidas linhas quase retas, e neste caso, considerando que todas linhas devem passar pelo mesmo ponto, pode-se

escrever a seguinte expressão:

$$\alpha[T]^{\frac{1}{2}} = 1 + m(1 - T_r^{\frac{1}{2}}) \quad (30)$$

As inclinações dessas linhas, m , estão relacionadas ao fator de excentricidade de Soave, representando do seguinte modo:

$$m = 0.480 + 1.57\omega - 0.176\omega^2 \quad (31)$$

O fator acêntrico w foi usado como terceiro parâmetro para expandir a equação EDE RK para hidrocarbonetos pesados. Durante suas análises, Soave calculou as pressões de vapor de vários hidrocarbonetos, alterando de etileno a n-decano (Soave, 1972). Em geral, as densidades de líquido saturado calculadas obtidas pela equação de Soave são relativamente menores em comparação com dados experimentais, isso não é verdade apenas para moléculas como argônio, nitrogênio e metano, esses gases apresentam valores de líquido e densidade relativamente maiores quando expostos a baixas temperaturas (Peng and Robinson, 1976).

1.5 Equação de Estado de Peng-Robinson

Em meados da década de 1970, foi proposta a equação de Peng - Robinson ou EDE PR, cuja representação é dada da seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a[T]}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (32)$$

Em termos de fator de compressibilidade, pode - se escrever da seguinte maneira:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \quad (33)$$

em que:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (34)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (35)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (36)$$

Para representar o ponto crítico, iguala - se as duas derivadas de pressão a zero. Desse modo:

$$a[T_c] = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (37)$$

$$b[T_c] = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (38)$$

$$Z_{CPR} = 0.3074 \quad (39)$$

Os parâmetros a seguir, referem - se à temperaturas diferentes da crítica.

$$a[T] = a[T_c].\alpha[T_r, \omega] \quad (40)$$

$$b[T] = b[T_c] \quad (41)$$

onde: $\alpha[T_r, \omega]$ é conhecido como função adimensional de temperatura reduzida. Para determinar a forma funcional $\alpha[T_r, \omega]$ foi utilizado formas experimentais de pressões de vapor. A relação entre o parâmetro α e T_r é dado por meio da seguinte equação:

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + K(1 - T_r^2) \quad (42)$$

onde: K é a constante característica de cada substância, é pode ser representada pela equação seguinte:

$$K = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (43)$$

Ao comparar o EDE PR com a equação de Soave, pode-se ver que ambos podem prever as pressões do ponto de bolha, bem como as relações de equilíbrio com a mesma precisão, porém, a equação de Peng e Robinson (1976) se mostra superior em relação à equação de Soave no que diz respeito a representação das pressões de vapor e densidades líquidas.

2 EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA PATEL-TEJA

Patel e Teja (1982) propuseram uma extensão do EDE PR para uma forma mais geral que é muito mais precisa para volumes líquidos em comparação com a equação de Peng e Robinson. (Schmidt; Wenzel, 1980) propuseram uma equação que introduziu a dependência da compressibilidade crítica com cada substância.

2.1 Formulação

Soave propôs o modelo SRK como uma equação de estado para descrever o comportamento de fase de substâncias puras. Peng e Robson estenderam o modelo SRK para lidar com misturas, resultando no modelo SRK-M. Patel e Teja aprimoraram os modelos existentes para melhorar a precisão das previsões termodinâmicas em sistemas mais complexos.

Patel e Teja propuseram em meados de 1982 uma nova proposta de equação que tem a seguinte formulação:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{\alpha[T]}{v(v + b) + c(v - b)} \quad (44)$$

onde: R é a constante universal dos gases, α é uma função de temperatura, b e c são termos constantes. Considera-se importante para a manipulação dessa equação a utilização da temperatura crítica (T_c), a pressão crítica (P_c) e os termos constantes F e ζ e ainda volume constante (v). Quando $c = b$ a Equação de Patel e Teja se reduz a equação de Peng - Robinson e quando $c = 0$ a Equação de Patel e Teja se reduz a Equação de Redlich-Kwong ou Soave.

Para obter previsões aceitáveis de baixa e alta pressão, é necessário fornecer o fator crítico de compressibilidade implícito na equação de estado diferentemente do valor experimental Z_c (Truc; Rahamanian; Pishnamazi, 2021). Neste sentido, a nova Equação de Estado deve satisfazer as seguintes condições:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = 0 \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right) = 0 \quad (46)$$

$$\frac{P_c V_c}{R T_c} = \zeta_c \quad (47)$$

Vale ressaltar que quando $\zeta_c = 0,3074$ e ao juntar a restrição 1 com a restrição 2 reduz - se à Equação de Peng - Robinson, de modo similar, fazendo $\zeta_c = 0,3333$ reduz - se as Equações de Soave ou Redlich - Kwong.

As constantes $\alpha[T]$, b e c presentes na Equação de Patel e Teja, são determinadas por meio das seguintes igualdades:

$$a[T] = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha[T_r] \quad (48)$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad (49)$$

$$c = \Omega_c \frac{R T_c}{P_c} \quad (50)$$

onde: $\Omega_c = 1 - 3\zeta_c$.

$$\Omega_a = 3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega^b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c$$

O termo Ω_b é considerada a menor raiz positiva do polinômio:

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0 \quad (51)$$

Essas equações são resultantes das restrições impostas pela condição de critilidade.

Neste caso, foi utilizada a mesma função $\alpha[T_R]$ de temperatura usada por Soave e Peng - Robinson, e é dada por meio da igualdade a seguir:

$$\alpha = [1 + F(1 - T_R^{\frac{1}{2}})]^2 \quad (52)$$

Na região crítica, que se encontra no intervalo $(0.9 < T_R < 1.0)$, o termo ζ_c por ser melhorado a partir de uma função linear da temperatura. Na Equação a seguir, quando

$\zeta'_c = Z_c$ então $T_R = 1.0$ e desse modo, o valor experimental da compressibilidade é obtido.

$$\zeta'_c = \zeta_c - 10(\zeta_c - Z_c)(T_R - 0.9) \quad (53)$$

Na forma polinomial cúbica do fator de compressibilidade Z , têm - se:

$$Z^3 - (1 - C)Z^2 + (A - B^2 - 2BC - B - C)Z - (AB - BC - B^2C) = 0 \quad (54)$$

onde:

$$A = \frac{a[T]P}{R^2T^2} \quad (55)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (56)$$

$$C = \frac{cP}{RT} \quad (57)$$

2.2 Generalização dos parâmetros ζ_c e F

Os valores dos parâmetros ζ_c e F tem sido correlacionados com o fator acêntrico e essas correlações são representadas dos seguintes modos:

$$F = 0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2 \quad (58)$$

$$\zeta_c = 0.329032 - 0.076799\omega + 0.0211947\omega^2 \quad (59)$$

Vale ressaltar que esta relação se aplica para apenas para substâncias apolares. A perda de precisão de compressibilidade de fluidos apolares usando as constantes generalizadas foi inferior a 1% e outras vezes inferior a 0,1%.

2.3 Métodos algébricos para obtenção das raízes de uma Equação de Estado Cúbica

Há na literatura muitos métodos para determinação das raízes de um equação cúbica (Terron, 2009). Dentre os métodos existentes, será abordado neste tópico, o mais utilizado. Uma equação cúbica pode ser representada, em termos de Z por meio da seguinte equação:

$$f(Z) = Z^3 + CZ^2 + DZ + E \quad (60)$$

Uma equação com coeficientes reais C , D e E tem pelo menos uma raiz real e pode ter três raízes reais e, se os coeficientes forem complexos, todas as três raízes também serão complexas. Para encontrar os coeficientes reais, são calculadas as quantidades:

$$Q = \frac{3D - C^2}{9} \quad (61)$$

$$R = \frac{9CD - 27E - 2C^2}{54} \quad (62)$$

$$\delta = Q^3 + R^2 \quad (63)$$

onde: Δ é conhecido como discriminante, e seu valor equivale ao domínio das raízes da equação genérica. E para o estudo do discriminante são mencionados três casos.

Caso 1: Se $\Delta < 0$ obtém-se três raízes reais e distintas que podem ser calculadas pelas equações a seguir: Inicialmente calcula-se o ângulo da seguinte forma:

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{C}{3} \quad (64)$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3} - 120^\circ\right) - \frac{C}{3} \quad (65)$$

$$Z_3 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3} - 240^\circ\right) - \frac{C}{3} \quad (66)$$

Caso 2: Se $\Delta > 0$, será obtido uma raiz real e as outras duas imaginárias, podendo

ser calculada do seguinte modo:

$$Z_1 = A + T - \frac{C}{3} \quad (67)$$

Considerando $i = \sqrt{-1}$ pode ser calcular as duas raízes imaginárias do seguinte modo:

$$Z_{2,3} = -\left(\frac{S+T}{2}\right) - \frac{C}{3} \pm \frac{i\sqrt{3}(S-T)}{2} \quad (68)$$

onde:

$$S = (R + \sqrt{\Delta})^{\frac{1}{3}} \quad (69)$$

As situações monofásicas, ocorrem quando têm - se apenas uma raiz.

Caso 3: Quando $\Delta = 0$ as três raízes podem ser calculadas considerado as seguintes equações:

$$Z_1 = 2R - \frac{C}{3} \quad (70)$$

$$Z_{2,3} = -\frac{2R}{2} - \frac{C}{3} \quad (71)$$

Vale ressaltar que, para este caso utiliza-se a raiz com menor valor para as fases líquida e a raiz de maior valor é atribuída à fase gasosa. Notadamente, pode-se resolver a Patel Teja de forma analítica, bem como as demais Equações de Estado Cúbicas, sempre observando o contexto em que a pressão e temperatura estão envolvidas. O modo com o qual a raiz será aplicada tem relação direta com o cálculo da pressão de vapor, podendo não haver ligação quando houver apenas uma raiz real.

3 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS VIA OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVO

A otimização multiobjetivo surge da necessidade de resolver problemas operacionais em diversas áreas científicas, incluindo biologia, matemática, engenharia, medicina e agronomia.(Alifanov, 1974). Em um problema de otimização multiobjetivo, entende-se que não existe apenas um único conjunto de soluções, no sentido de que se tenta identificar um conjunto de soluções igualmente satisfatórias (Soares Jr et al., 2020). Essas soluções são conhecidas como não dominadas, eficientes, não inferiores ou Pareto soluções ótimas.

O objetivo central do problema de otimização multi-objetivo é minimizar de forma simultânea as componentes de uma função:

$$f : R^n \rightarrow R^m, F(\vec{x}) = (f_1(\vec{x}), \dots, f_m(\vec{x})) \quad (72)$$

Sendo a forma geral de um problema de Otimização multi-objetivo representado do seguinte modo:

$$\text{Minimize } \mathbf{z} = (f_1(), \dots, f_k()) \quad (73)$$

sujeito a:

- $\vec{x} \in S$;
- $k \geq 2$;
- Funções objetivas $f_i : R^n \rightarrow R$;
- Vetor de funções objetivas: $F(\vec{x}) = (f_1(\vec{x}), f_2(\vec{x}), \dots, f_k(\vec{x}))^T$;
- vetores de decisão: $\vec{x} = (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)^T$.

Os vetores de decisão, pertencem à região não vazia do conjunto S , sendo este, um subconjunto do espaço R^n . Minimizar significa que pretende-se minimizar de forma simultânea, todas as funções objetivo. Caso não haja conflito entre essas funções, então a solução poderá ser encontrada onde cada função alcança o ótimo, não necessitando de nenhum método especial para a solução. Para evitar possíveis casos triviais, pode - se admitir que não há uma solução única que venha a ser o ótimo relacionado a cada função objetivo (Hillermeier, 2001).

Posteriormente, denota - se a imagem da região viável por $Z = (f(S))$, e pode - se chamá - la de região objetiva viável, sendo esta, um subconjunto do espaço objetivo R^m . Os elementos que fazem parte de Z são chamados de vetores de critério e são representados

por $f(x)$ ou $z = (z_1, z_2, \dots, z_k)^T$, com $z_i = f_i(x)$ com $i = 1, \dots, k$ que podem ser tanto valores de objetivo, quanto valores de critério.

Para ter uma melhor compreensão, pode-se admitir que todas as funções objetivos dadas devem minimizadas, (Hillermeier, 2001).

3.1 Optimalidade de Pareto

Em meados de 1896, o conceito de otimalidade, baseado na dominância foi generalizado por Vilfredo Pareto. Este conceito tem por objetivo proporcionar diferentes formas de comparação entre duas soluções possíveis x e y , onde $x \leq y$. A solução para x será superior em relação à y se forem satisfeitas as seguintes condições:

Quando $f_i(x) \leq f_i(y)$, a solução para x é superior ou igual a y considerando todas as funções objetivo. A solução x deverá apresentar um valor inferior à solução y em pelo menos uma das funções.

Uma solução que não é dominada por nenhuma outra do espaço define a Optimalidade de Pareto, já o conjunto de soluções não dominadas tem por denominação Conjunto Ótimo de Pareto e cada ponto no espaço em questão determina um limite conhecido por Fronteira de Pareto Ótimo.

Os algoritmos heurísticos são utilizados para obter soluções aproximadas referentes à problemas envolvendo otimização, e portanto, as soluções encontradas usando esses algoritmos são classificadas como não dominadas. O algoritmo heurístico possibilita encontrar uma solução que seja próxima da solução ótima de Pareto.

Outra definição para a optimalidade Pareto afirma que: um vetor de decisão $\vec{x}^* \in S$ é um ótimo local de Pareto quando $\delta > 0$. Já um vetor objetivo $\vec{z}^* \in Z$ é um ótimo local de Pareto caso o vetor de decisão também esteja associado a ele.

Teorema 1: Seja o problema de otimização. Desse modo, uma solução ótima de Pareto local é também considerada uma solução ótima de Pareto global.

Teorema 2: Deixando o problema de otimização multiobjetivo ter um convexo na região de interesse e utilizando funções aonde contenha ao menos uma função exatamente objetiva e quase convexa, então é possível afirmar que toda solução ótima local de Pareto é também um ótimo global de Pareto. Posteriormente será introduzido o conceito de dominância de Pareto.

Definição (Dominância de Pareto): Dados $\{x_1\}, \{x_2\} \in F$, pode-se dizer que $\{x_1\}$ por meio da relação de Pareto, domina $\{x_2\}$ se as seguintes restrições forem satisfeitas, são elas:

$$f(x_1) \leq f(x_2) \quad (74)$$

e

$$f(x_1) \neq f(x_2) \quad (75)$$

Desse modo, em pelo menos um dos objetivos pretendidos, a desigualdade é satisfeita de forma precisa. Tal relação de dominância pode ser denominada por $f(x_1) \preceq f(x_2)$.

A reunião de todos os pontos ótimos de Pareto é chamado de Conjunto Ótimo de Pareto, enquanto que a imagem é obtida por meio do levantamento de dados da $f : R^n \rightarrow R^m$ que é também conhecida como frente de Pareto, podendo ser definidos do seguinte modo:

$$P^* = x^* \in \Omega; \in \Omega / f(x_1) \preceq f(x_2) \quad (76)$$

e

$$FP* = [f_1(x*), f_2(x*), \dots, f_m(x*)] \in R^m / x* \in P* \quad (77)$$

Assim, por meio da frente de Pareto, é possível determinar representações de imagens que se referem aos vetores não dominantes associados a um problema de função multiobjetivo. O conhecimento da frente de Pareto permite entender o processo de decisão à frente das opções dadas, sendo que, é importante ressaltar que, ao analisar o cenário, pode - se escolher um modelo que seja mais adequado e ainda que as restrições possam sofrer alterações, a frente de Pareto se mantém válida.

Em problemas de otimização multiobjetivo é muito raro haver apenas uma única solução que conte com forma simultânea todas as funções-objetivo analisadas, desse modo, ao resolver um problema multiobjetivo, é necessário posteriormente realizar uma verificação por meio da frente de Pareto. Essa análise permite ao usuário tomar a melhor decisão na escolha de uma solução única, em virtude de estar analisando um conjunto potencialmente grande de resultados via otimização de Pareto.

Na literatura, é possível verificar que diversos pesquisadores utilizaram diferentes métodos de agrupamento para conjuntos não-dominados, com a finalidade de ajudar na tomada de decisão. Desse modo, grande parte desses métodos usados analisa a semelhança dos elementos dentro do conjunto não-dominado baseando-se nos resultados obtidos por meio da função objetivo, removendo aqueles elementos que são similares a outros componentes (Rowley; Rowley; Wilding, 2011).

3.2 Otimização por enxame de partículas (PSO)

Proposto em meados de 1995 por Eberhart e Kennedy, o Particle Swarm Optimization (PSO) também conhecido como algoritmo por enxame de partículas tem sua aplicação em problemas de otimização mono-objetivo, sendo muito similar ao algoritmo genético, uma vez que, inicia - se o sistema com uma população arbitrária. (Eberhart; Kennedy, 1995).

Neste caso, cada partícula é responsável por controlar as coordenadas no hiperespaço, sendo estas, relacionados à solução mais adequada (fitness). No decorrer do processo, também pode ser verificado outro valor que possua uma solução melhor.

Segundo Rowley, Rowley e Wilding (2011), o PSO descreve uma simulação do comportamento social do animal, que também pode considerar outras espécies, esses enxames se organizam de forma cooperativa na busca por alimentos, sendo que, cada membro, por sua vez, pode se adequar às mudanças no padrão de busca, baseando - se em sua experiência de aprendizado.

De modo geral, o algoritmo PSO pode ser descrito com um tipo de processo de busca baseado em enxames, para o qual cada indivíduo é denominado de partícula que possui uma resposta efetiva dentro do espaço de busca, podendo assim armazenar sua própria posição ótima, do enxame e também a velocidade e para cada geração formada, as informações obtidas das partículas combinadas para que desse modo a velocidade de cada dimensão seja ajustada, sendo estas informações utilizadas para determinar a próxima posição que a partícula deverá assumir (Rowley; Rowley; Wilding, 2011).

Por ser um algoritmo de otimização estocástica, o PSO tem como vantagens ser simples para leitura e implementação, além de possuir uma significativa taxa de convergência, por outro lado, quando colocando à frente de funções com diversos extremos locais, pode se chegar à um extremo local e desse modo não ser obtido um resultado correto, sendo essa, uma desvantagem do algoritmo. Sua representação completa por ser descrita por meio do fluxograma apresentado a seguir:

É importante ressaltar que a versão inicial do algoritmo PSO não foi muito eficiente quando atribuído à problemas de otimização, o que contribuiu para que houvesse uma forma modicada do mesmo, proposto no ano de 1998 por Yuhui Shi e Russel Eberhart.

3.3 MOPSO-Lighth

Os algoritmos evolucionários são bastante eficazes na busca por múltiplas soluções em uma rodada única, isso se deve ao fato de serem baseados em meta-heurísticas populacionais, o que se contrapõe aos métodos clássicos envolvendo otimização mono-objetivo, que possui apenas uma solução de busca em uma região viável. Neste contexto mui-

tos estudos tem evoluído e mostrado uma grande eficácia na construção de algoritmos evolucionários para solução de problemas de caráter multiobjetivo (Orlande, 2010).

O algoritmo MOPSO, que vem do inglês ("Multi Objective Particle Swarm Optimization"), surgiu a partir da sua versão mono-objetivo, o PSO, e posteriormente, sua utilização tornou - se muito frequente devido ao número menor de parâmetros e ainda uma grande capacidade de busca global. As teorias de Pareto na análise da função objetivo, constituem uma das principais mudanças quando comparadas com o algoritmo PSO, vale ressaltar ainda a entrada de outro fator importante nessa mudança é o *Repositório* que tem como principal função, realizar o armazenamento das soluções melhoradas.

A versão utilizada neste trabalho foi o MOPSO-Light implementada por (Orlande, 2010) que mantém a estrutura atribuída ao PSO com as adaptações necessárias e ajustes simplificados para o emprego na otimização multiobjetivo. Destaca-se neste algoritmo o controle de convergência global exercido pelo sistema de liderança global fixa e a sua boa distribuição de pontos. O conjunto de partículas não dominadas corresponde a uma aproximação numérica da frente de Pareto, a qual fica armazenada em um vetor com um tamanho fixo. Quando o número de soluções ótimas excede a capacidade especificada, o sistema de armazenagem remove o excesso de pontos, eliminando aqueles com a menor distância euclidiana. Dessa forma, os pontos situados muito próximos a outros pontos são eliminados, favorecendo a diversidade de soluções distribuídas ao longo do contradomínio, (Soares Jr et al., 2020)

Nesta versão é necessário o ajuste de um número reduzido de parâmetros, cujos valores encontram-se tabelados a seguir:

Tabela 1 - Parâmetros do MOPSO-Light

Parâmetro	Valor
Número de posições de armazenagem da frente de Pareto	200
Número de partículas no enxame	200
Número de iterações	100

Fonte: Autor, 2023

3.4 Estimativa dos parâmetros

Parâmetros ajustáveis são uma característica comum da maioria dos cálculos de equilíbrio de fase em modelos termodinâmicos. Os parâmetros desses modelos normalmente representam algumas propriedades físicas do fluido, como volume molecular, forma e tamanho, e atrações intermoleculares (Alvarez et al., 2008).

A estimativa de parâmetros foi realizada considerando três funções objetivo inde-

pendentes. Os valores ótimos referentes aos parâmetros ζ e F são obtidos por meio da minimização do desvio em relação à pressão de saturação (P_{sat}), a densidade do líquido saturado (D_{lsat}) e a entalpia de vaporização (ΔH), representadas por $FO1$, $FO2$ e $FO3$, respectivamente:

$$FO1(\zeta, F) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1} \left[\frac{P_{sat_i}^{exp} - P_{sat_i}^{calc}}{(P_{sat_i}^{exp})} \right]^2} \quad (78)$$

$$FO2(\zeta, F) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1} \left[\frac{D_{lsat_i}^{exp} - D_{lsat_i}^{calc}}{(D_{lsat_i}^{exp})} \right]^2} \quad (79)$$

$$FO3(\zeta, F) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1} \left[\frac{\Delta H_{vap_i}^{exp} - \Delta H_{vap_i}^{calc}}{(\Delta H_{vap_i}^{exp})} \right]^2} \quad (80)$$

Vale ressaltar que o sobrescrito *exp* indica o valor experimental da propriedade para uma dada temperatura (T). Os dados experimentais para cada uma das substâncias analisadas foram extraídos do *National Institute of Standards and Technology*, (NIST, 2019), considerando uma faixa de temperatura entre o ponto triplo e uma temperatura reduzida de aproximadamente 0.98. As frentes de Pareto obtidas foram refinadas com a imposição sucessiva de restrições $FO_i < L_i$ por meio da implementação de uma função penalidade:

$$FO_i = \begin{cases} FO_i, & \text{caso } FO_i \leq L_i \forall i = 1, 2, \dots, n \\ FO_i \times 10^{10} & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (81)$$

3.5 Propriedades Termodinâmicas

3.5.1 Pressão de Vapor

A pressão de vapor configura-se como uma propriedade essencial dentre os modelos termodinâmicos dos fluidos conhecidos e pode ser calculada através de uma Equação de estado, vale ressaltar que o cálculo por meio de equações de vapor é significamente simples, porém nem sempre é possível encontrar os parâmetros de vapor e pressão. Para geração de outros resultados, foi utilizada a equação desenvolvida no *Design Institute for Physical Properties* (Wilding; Rowley; Oscarson, 1998): As constantes podem ser encontradas na

literatura em (Rowley; Rowley; Wilding, 2011). Segue a equação:

$$P_{sat} = \exp(C1 + \frac{C2}{T} + C3.\ln(T) + C4.T^{C5}) \quad (82)$$

A obtenção da pressão de vapor (P_{sat}) é realizada por meio de cálculo iterativo, cuja condição de parada é dada por meio da Equação:

$$f^L = f^V \quad (83)$$

Para determinar os valores referentes à pressão de vapor (P_{sat}), é necessário que alguns passos sejam realizados.

Primeiro é necessário estipular uma estimativa inicial para a pressão de vapor (P_{sat}), além do mais a força motriz do líquido e a força motriz do volume devem ser iguais a (P_{sat}), ou seja:

$$P^L = P^V = P_{sat} \quad (84)$$

Ressalta-se ainda que a constante universal dos gases equivale a $R = 0.0083144598$ (NIST, 2019).

Posteriormente, resolve-se a Equação:

$$Z^3 - (1 - C)Z^2 + (A - B^2 - 2BC - B - C)Z - (AB - BC - B^2C) = 0 \quad (85)$$

Os valores de Z^L e Z^V são utilizados para o cálculo das fugacidades de líquido e também vapor, que são gerados por meio da Equação:

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) + \frac{a}{2RTN} \ln \frac{Z + M}{Z + Q} \quad (86)$$

Não sendo satisfeita a Equação 84, dentro de um limite especificado a priori por:

$$\left| 1 - \frac{f^L}{f^V} \right| > 10^{-6} \quad (87)$$

É necessário atualizar:

$$P_{sat} = \frac{P_{sat} f^L}{f^V} \quad (88)$$

Novamente resolve-se a Equação 85. Posteriormente, retorna-se os valores resultantes da pressão de vapor P_{sat} e também o volume do líquido saturado D_{lsat} .

3.5.2 Densidade do líquido saturado

A densidade de uma substância corresponde a sua massa por unidade de volume. Para os gases ideais, a densidade pode ser obtida por meio da lei dos gases ideais. Para a estimativa da densidade líquida saturada é abordado na literatura técnicas diferentes para este processo, sendo o método de predição de Rackett (1970) o mais recomendado (Poling; Prausnitz; O'Connell, 2000) e (Green; Perry, 2008). A equação de Rackett é mostrada a seguir:

$$D_{sat} = \frac{B^{1+(1-T/C)^D}}{A}, \quad (89)$$

Para o qual D_{sat} é a densidade de líquido saturado. Já as constantes A, B e D podem ser obtidas por meio da regressão linear referente aos dados experimentais e para a temperatura, C é atribuído como referência.

3.5.3 Entalpia de Vaporização - ΔH^{vap}

A entalpia de vaporização equivale ao calor de vapor e pressão constante, vale ressaltar que seu valor é sempre positivo, pois durante a passagem de fase dos estados líquido para vapor, ocorre o processo endotérmico, para o qual é necessário a utilização de energia durante esse processo. Por meio da entalpia de Vaporização, é possível estimar a força das interações atrativas atuantes presentes no líquido. (Gerola et al., 2010).

Para calcular o valor de ΔH^{vap} , efetua - se a diferença entre as entalpias no estado de vapor e líquido, como mostrado por meio da equação a seguir:

$$\Delta H^{vap} = (H - H^0)^{vap} - (H - H^0)^{liq} \quad (90)$$

Para o qual H^0 é a entalpia do gás ideal. Para fins de comparação de resultados, a

entalpia de Vaporização é utilizada, uma vez que informações à cerca da entalpia podem não ser dados (Galo, 2020). O equilíbrio de difusão para fluidos puros será dado quando a força motriz para difusão de uma fase para outra não tiver força o suficiente, isso ocorrerá quando as fugacidades tiverem o mesmo valor (Mota, 2019). A equação da fugacidade é mostrada a seguir:

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = Z - 1 - \ln(Z - B) + \frac{a}{2RTN} \ln\left(\frac{Z + M}{Z + Q}\right) \quad (91)$$

Para o qual

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (92)$$

$$M = \left(bc + \frac{b+c}{2} - N \right) \frac{P}{RT} \quad (93)$$

$$N = \left[bc + \frac{(b+c)^2}{2} \right]^{-1/2} \quad (94)$$

$$Q = \left(\frac{b+c}{2} N \right) \frac{P}{RT} \quad (95)$$

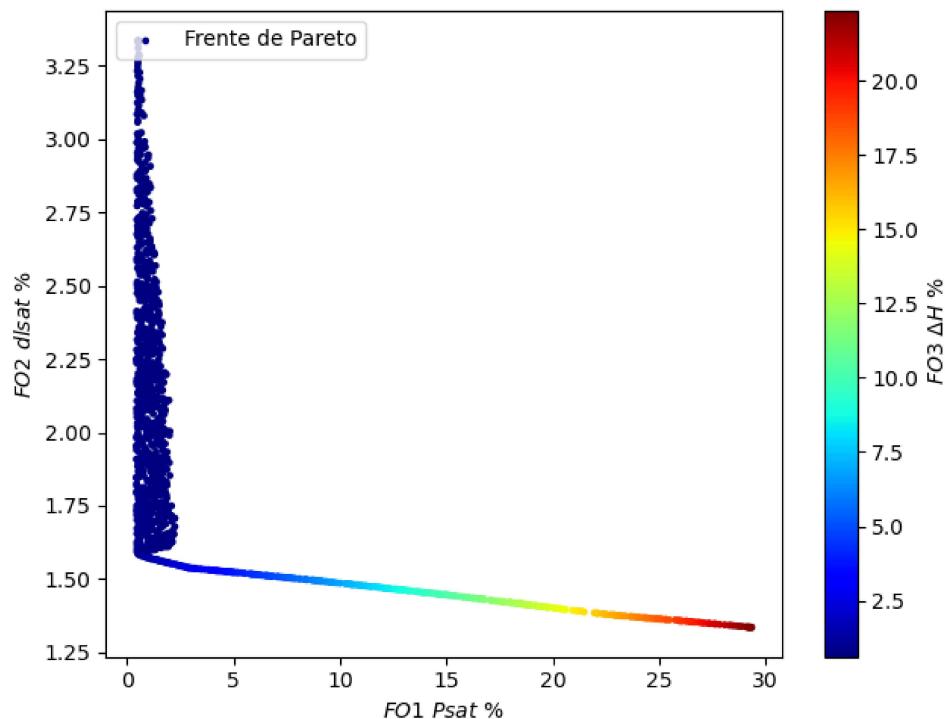
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O objetivo do trabalho é a estimativa de parâmetros da equação de estado Patel-Teja via otimização multiobjetivo com introdução de uma terceira função, que irá minimizar o desvio relativo da entalpia de vaporização, cujo valor depende do volume do gás saturado. Neste capítulo, serão mostrados os resultados obtidos para 20 compostos (Tabelas 2 e 3), entre substâncias polares e não polares.

4.1 Água

A Figura 1 mostra a frente de Pareto, resultado da otimização para a substância Água. A frente de Pareto (Figura 1) evidencia que existe conflito entre as funções destinadas ao cálculo das propriedades para a estimativa dos parâmetros. Neste caso, a função para o erro de P_{sat} ($FO1$) é inversamente proporcional a $dlsat$ ($FO2$), por sua vez, a função ΔH ($FO3$) é diretamente proporcional a P_{sat} (ou inversamente proporcional a $dlsat$). Esse resultado mostra diversas escolhas para soluções, levando em conta a relação conflituosa dos objetivos.

Figura 1 - Frente de Pareto da Água.

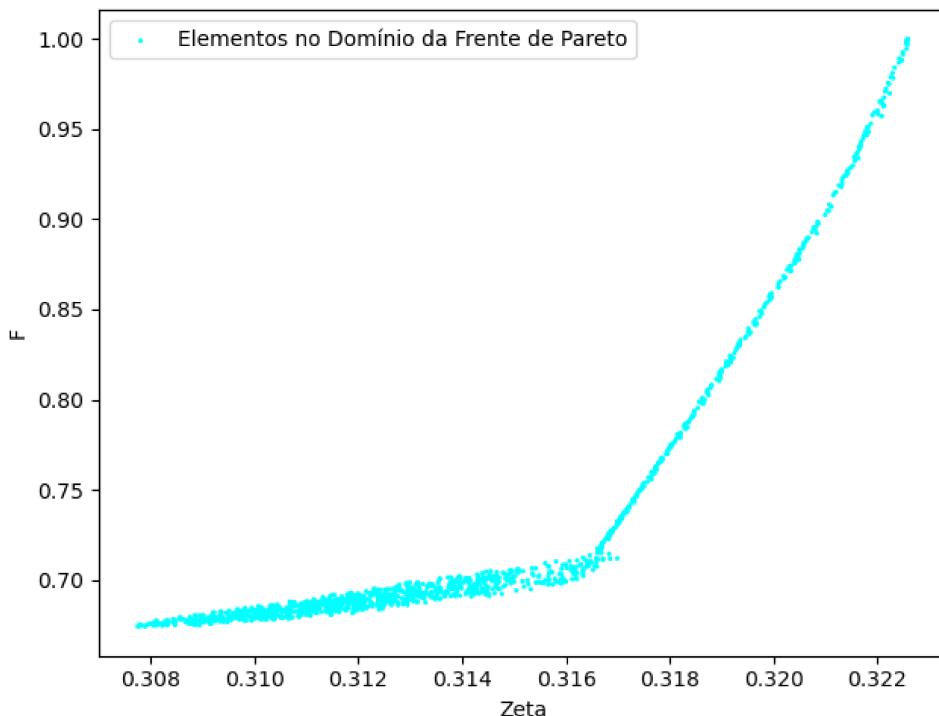


Fonte: Autor, 2023.

Percebe-se (Figura 1) que o mínimo (1.33%) de $dlsat$ só é factível aceitando-se um erro de 29.33% para $Psat$ e de 22.34% para ΔH . Por sua vez, para o mínimo de ΔH (0.60%), encontra-se (1.30%) de $Psat$ e (2.61%) de $dlsat$.

A Figura 2 mostra as diversas soluções que formam o conjunto ótimo de Pareto para está otimização. Ao todo foram encontrados 1259 soluções ótimas.

Figura 2 - Conjunto ótimo de Pareto da Água.

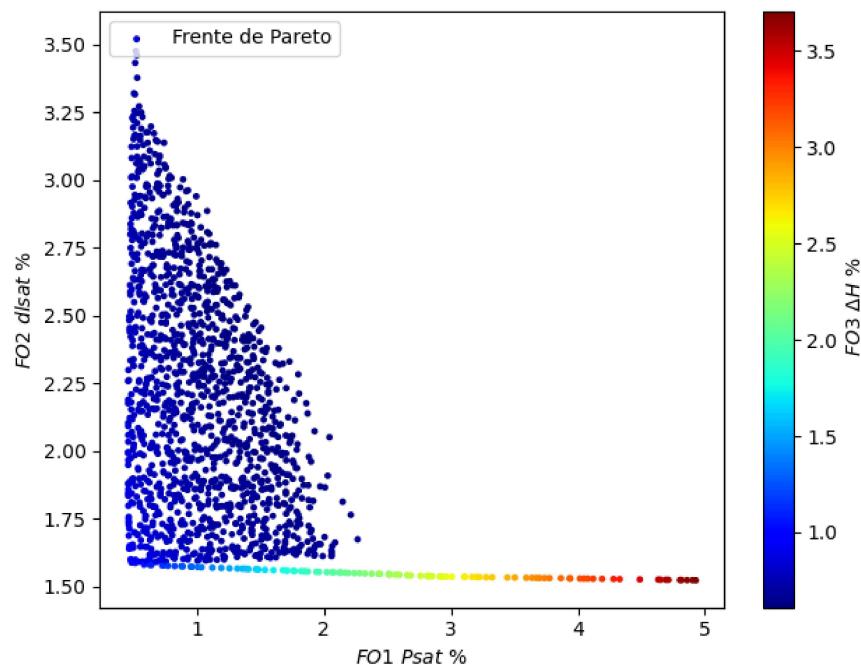


Fonte: Autor, 2023.

Os resultados apresentados na Figura 1 são satisfatórios, porém, devido a análise minuciosa não se pode aceitar os valores extremos das funções, pois carregam erros significativos. Dessa forma, buscou-se regiões de interesse (*trade-off*), os "joelhos" da frente. Soluções dentro dessa região são consideradas as melhores escolhas. Nessas regiões existem pontos de mínimos que não causam grandes perdas as outras funções.

Por meio da Figura 1 efetuou-se um primeiro "corte". Essa técnica penaliza resultados com desvio superir a um valor fixado para uma das funções. Nesse caso, foi estipulado um valor máximo de 5% para a função $FO1$. Otimizando-se novamente, com essa restrição, chegou-se ao resultado apresentado na Figura 3.

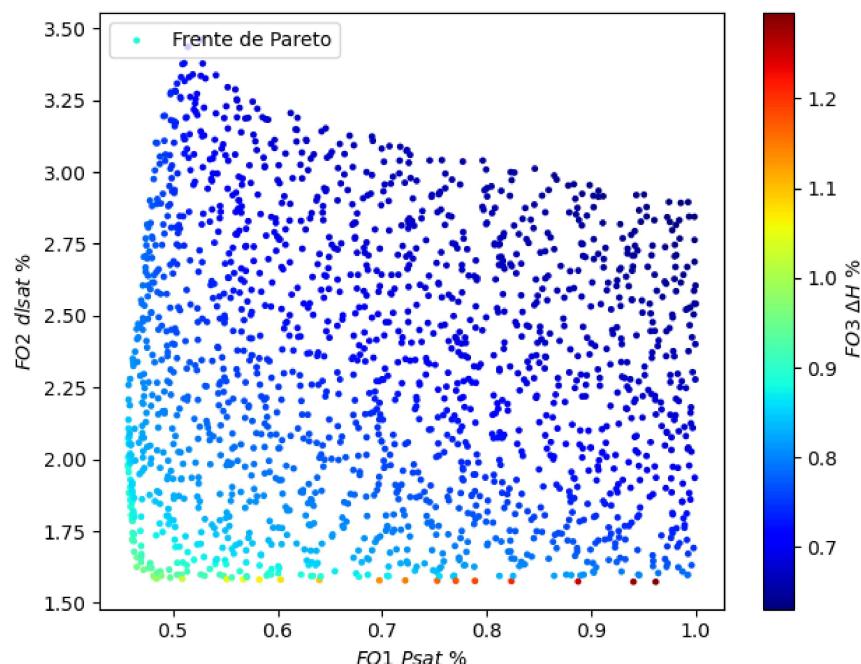
Figura 3 - Primeiro refinamento ($FO1 < 5\%$).



Fonte: Autor, 2023.

Nesse primeiro corte (Figura 3) o desvio para o cálculo de P_{sat} está entre 0.45% e 4.92%, $dlsat$ entre 1.52% e 3.52% e ΔH entre 0.60% e 3.70%.

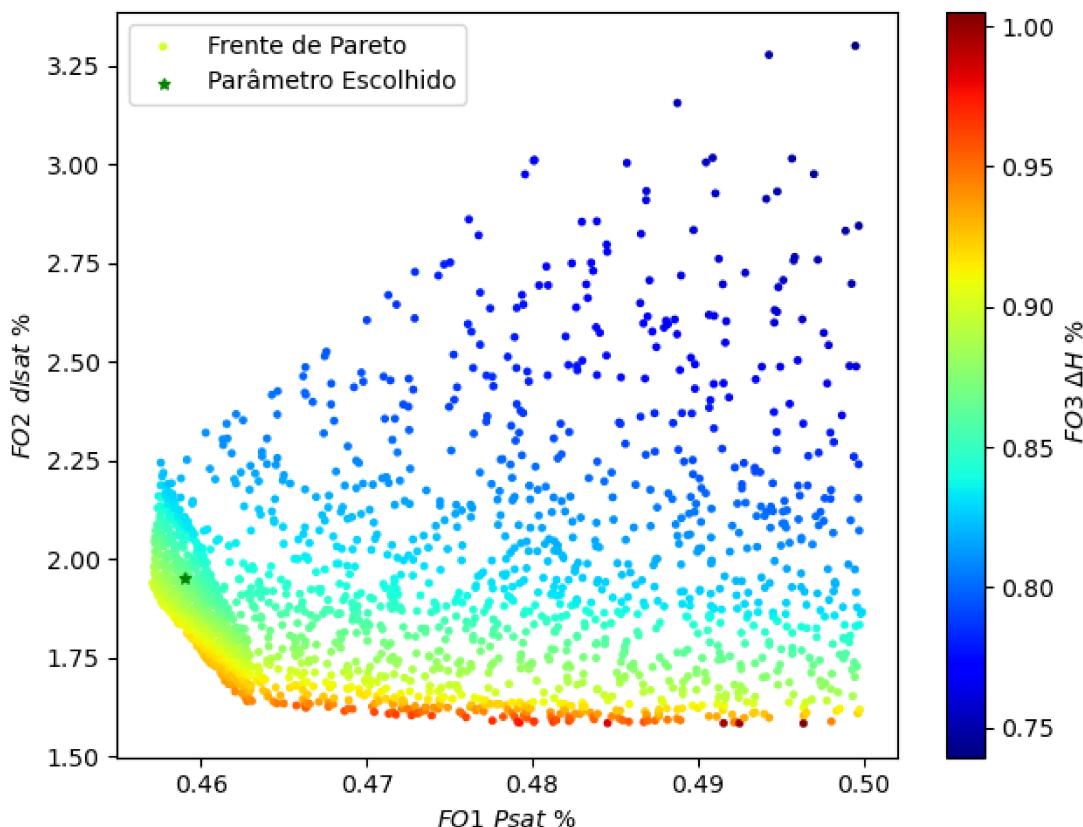
Figura 4 - Segundo refinamento ($FO1 < 1\%$).



Fonte: Autor, 2023.

Para uma análise ainda mais minuciosa, efetuou-se um segundo corte, tendo como resultado a Figura 4, com um valor máximo de 1% para $FO1$. Esta etapa revelou detalhes importantes da relação entre as três funções que formam a frente de Pareto. Os menores erros para ΔH (em torno de 0.6%) são encontrados aceitando-se erros de P_{sat} com 0.99% e 2.84% para $dlsat$, ou seja, nesta região a função objetivo do ΔH ($FO1$) é inversamente proporcional as outras duas funções.

Figura 5 - Terceiro refinamento ($FO1 < 0.5\%$).



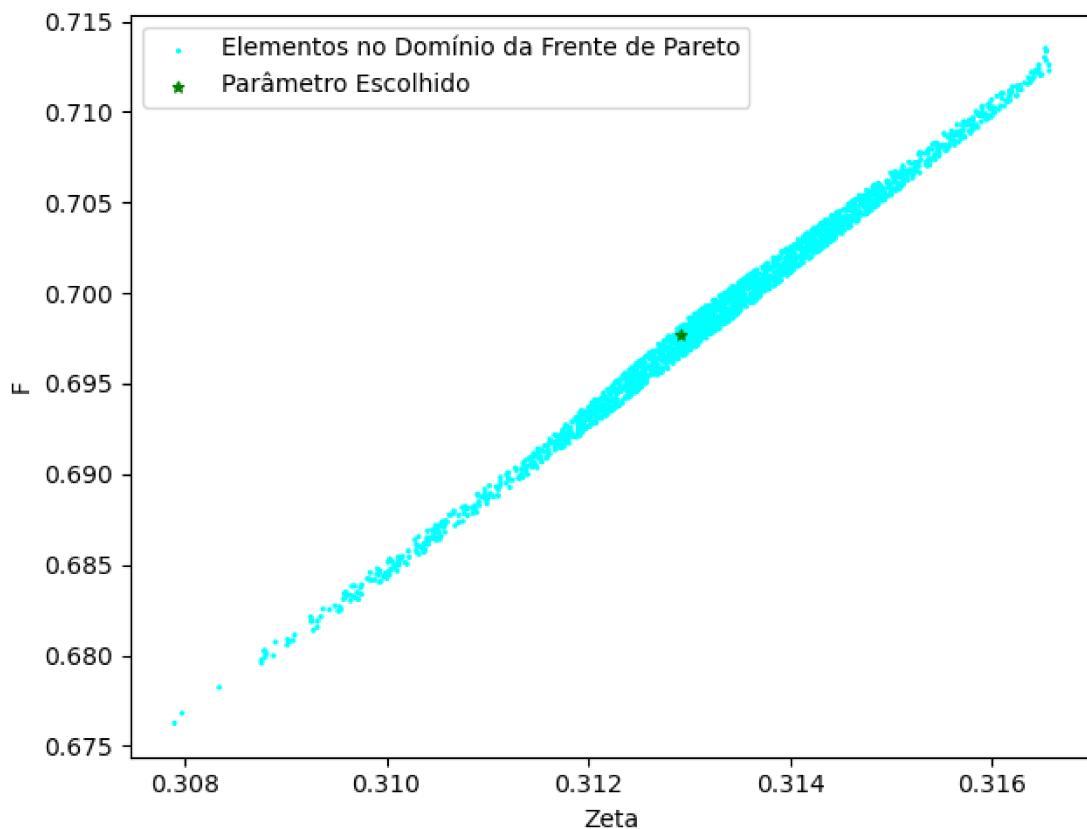
Fonte: Autor, 2023.

A Figura 5 é o resultado final da otimização com um corte de 0.5% em P_{sat} . Este resultado revela outras nuances da frente, de maneira que existem soluções intermediárias para ΔH com valores próximos do ótimo para as outras duas funções.

A escolha dos parâmetros ótimos foi feita a partir desta região intermediária (Figura 5), de tal maneira que pudesse haver um equilíbrio entre os ganhos e perdas relativos aos desvios de cada uma das três propriedades termodinâmicas analisadas. Desta forma, escolheu-se o ponto ótimo (*) com 0.45% para P_{sat} , 0.19% para $dlsat$ e 0.86% para ΔH , tendo como parâmetros $Zeta = 0.312919$ e $F = 0.697683$.

A Figura 6 mostra o conjunto ótimo de Pareto final, com a solução escolhida para os parâmetros $Zeta$ e F .

Figura 6 - Conjunto ótimo de Pareto final da Água.

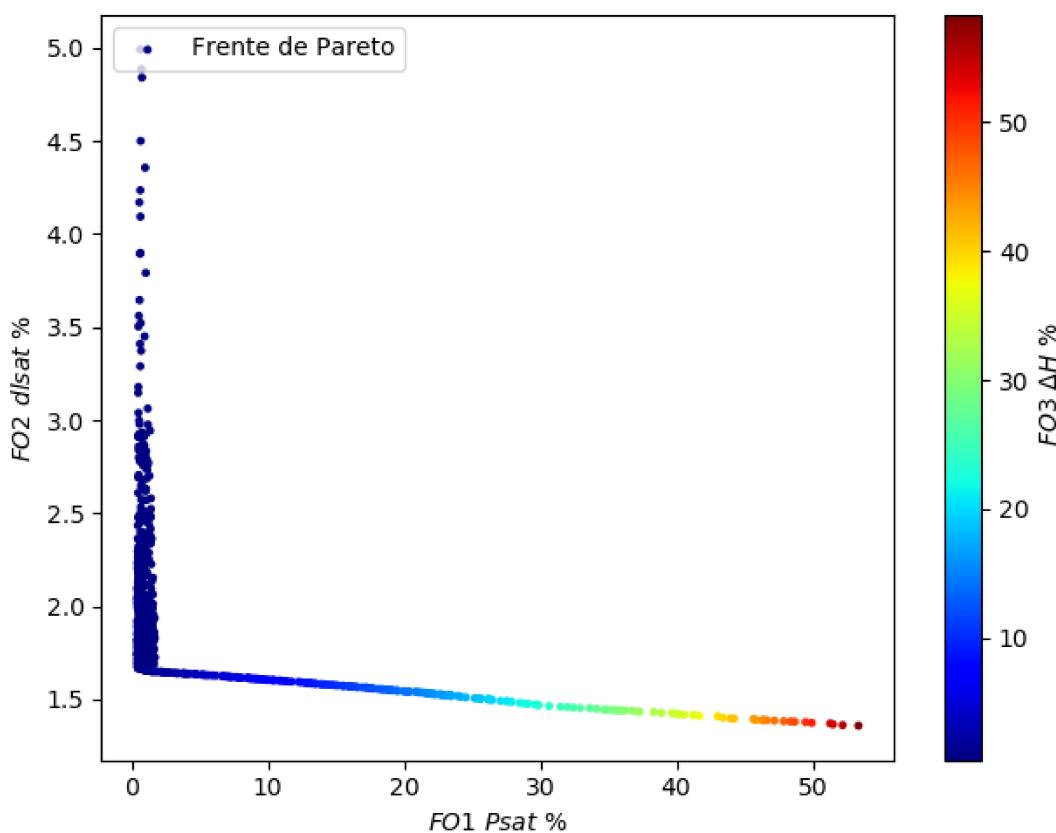


Fonte: Autor, 2023.

4.2 Propano

A Figura 7 mostra a frente de Pareto resultante da otimização dos parâmetros da EOS para a substância Propano. Por meio da Figura 7, é possível perceber o conflito existente entre as três funções objetivo analisadas, pois, à medida que o valor do erro para o volume diminui, os desvios relativos da pressão de saturação e os desvios relativos da entalpia de vaporização tornam-se particularmente positivos.

Figura 7 - Frente de Pareto do Propano.

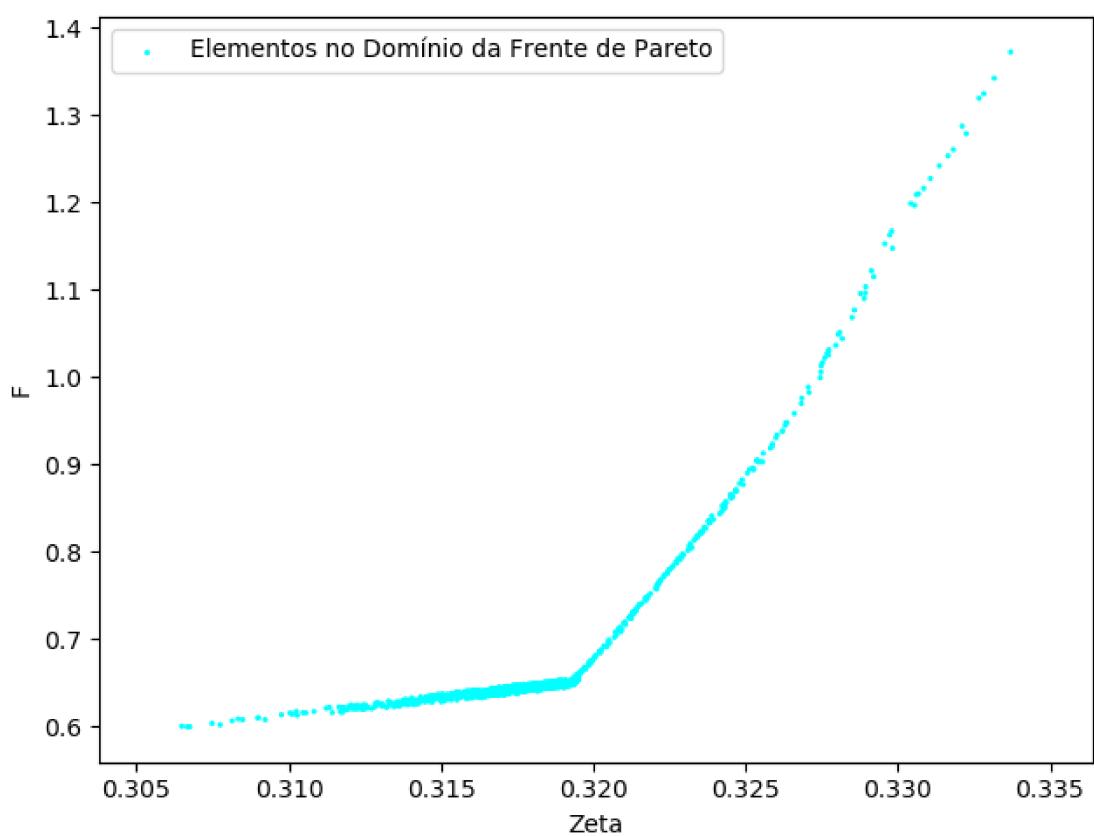


Fonte: Autor, 2023.

Na Figura 7 o mínimo encontrado para $dlsat$ foi de (1.36%) admitindo-se para P_{sat} um erro de (53.37%) e ainda um erro de (58.31%) para o ΔH . Já o mínimo encontrado para (ΔH) foi de (0.52%) aceitando-se um erro de (0.97%) para P_{sat} e (4.36%) para $dlsat$.

A figura 8 apresenta todas as soluções possíveis para o conjunto ótimo de Pareto. Vale ressaltar que para este caso, foram encontradas 1053 soluções ótimas para escolha.

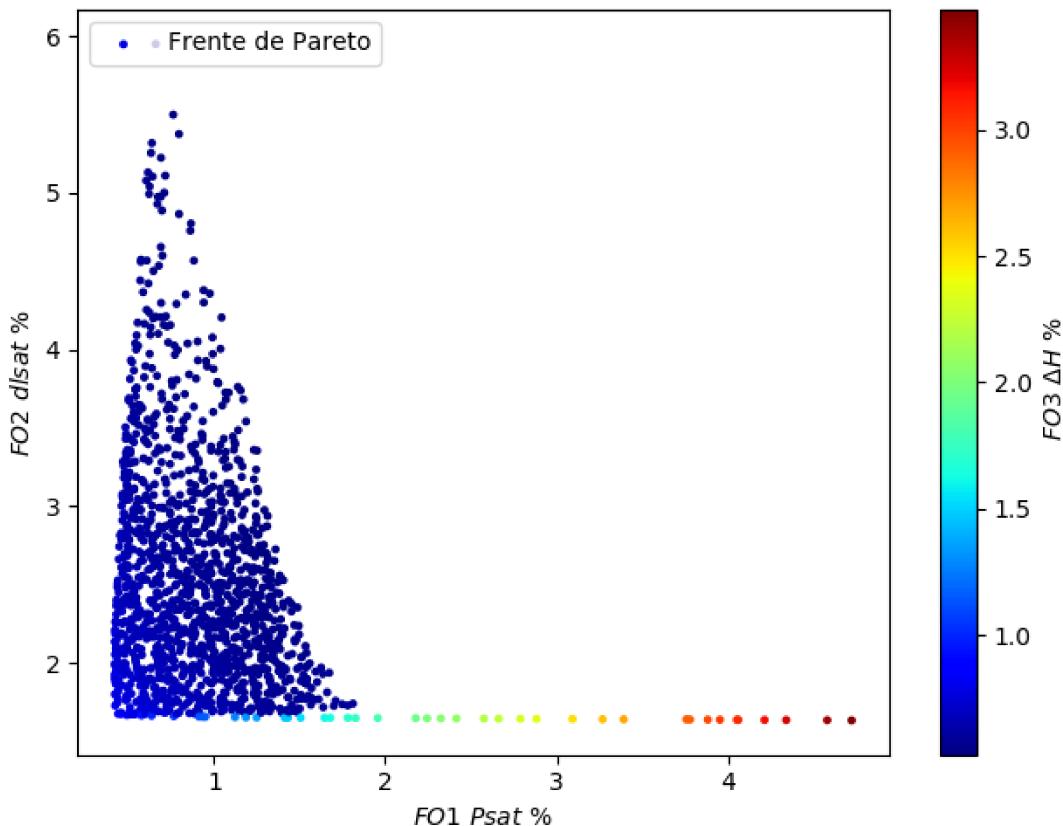
Figura 8 - Conjunto ótimo de pareto do Propano.



Fonte: Autor, 2023.

Por meio da Figura 7 foi realizado um "corte" com um desvio superior equivalente a 5% no P_{sat} para analisar de forma rigorosa a região de interesse. Realizou-se novamente a otimização, chegando-se ao resultado apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Primeiro refinamento ($FO1 < 5\%$).

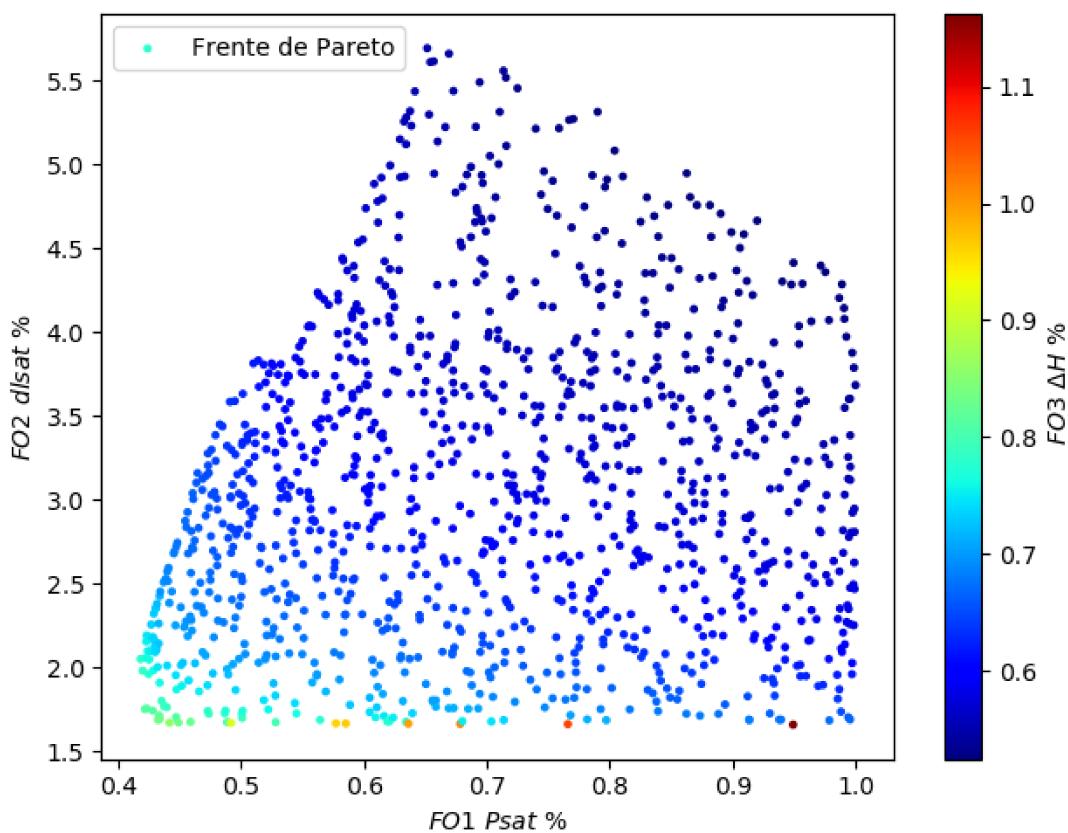


Fonte: Autor, 2023.

Por meio do "corte" realizado, verificou-se que o desvio para P_{sat} variou entre 0.42% e 4.72%, já para o $dlsat$, a variação se deu entre 1.63% e 5.94% e o ΔH ficou entre 0.52% e 3.47%. Apesar do resultado encontrado ser bastante aceitável, buscou-se realizar um segundo "corte" na faixa máxima de 1% para P_{sat} , para que desse modo pudessem ser obtidos resultados que não carregassem erros tão grandes. O resultado desse "corte" é mostrado através da Figura 10.

Através da Figura 10 percebe-se que os menores erros alcançados para ΔH (na faixa de 0.52%) só foram possíveis, admitindo-se erros para P_{sat} equivalentes à 0.41% e de 1.65% para $dlsat$. Neste sentido, entende-se que a obtenção dos menores erros para as funções P_{sat} e $dlsat$, levará a um aumento significativo no desvio de ΔH .

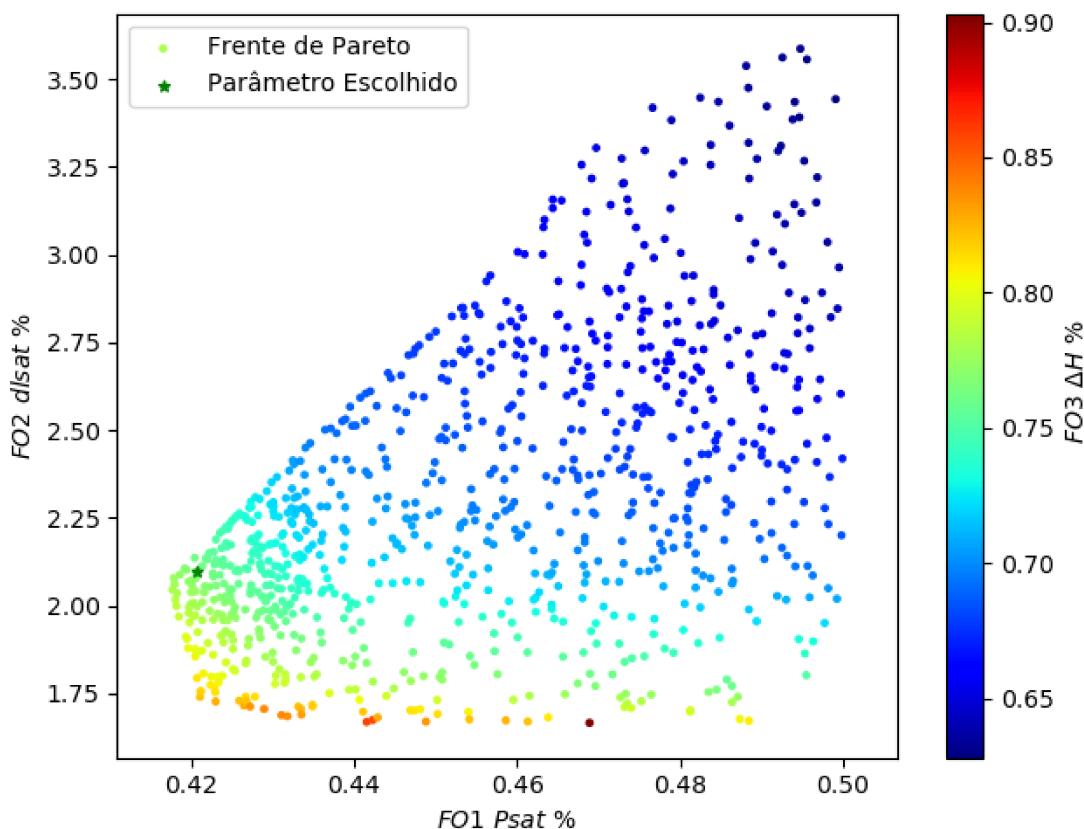
Figura 10 - Segundo refinamento ($FO1 < 1\%$).



Fonte: Autor, 2023.

A figura 11 apresenta o resultado final da otimização da substância Propano, neste caso, nota-se que a região em que os menores valores da função que calcula o erro de ΔH ($FO3$) são encontrados, é também o local onde estão presentes os valores mais elevados para as outras duas funções objetivos. Dessa forma, a $FO3$ é inversamente proporcional a $FO1$ e $FO2$. Um resultado prático dessa discordância entre os objetivos, está na escolha do menor erro de ΔH (0.62%), que é encontrado para um erro de 0.49% para P_{sat} e 3.44% em $dlsat$.

Figura 11 - Terceiro refinamento ($FO1 < 0.5\%$).



Fonte: Autor, 2023.

Baseando-se no comportamento da frente (Figura 11), escolheu-se o ponto ótimo (*) com 0.42% para P_{sat} , 2.09% para $dlsat$ e 0.76% para ΔH . A Figura 11 apresenta o conjunto ótimo de Pareto com 902 soluções a disposição para escolha. Também apresenta o ponto com a solução ótima escolhida, cujos parâmetros foram: $Zeta = 0.315512$ e $F = 0.638955$.

4.3 Outros resultados

Ao todo foram estimados parâmetros para 20 substâncias. As Tabelas 2 e 3 apresentam, respectivamente, parâmetros de 6 substâncias polares e 14 apolares. Além disso, mostram o número n de pontos e o intervalor de temperatura reduzida T_r utilizados na otimização. O par de parâmetros $Zeta$ e F é encontrado através da escolha de um ponto especial na frente de Pareto que visa um equilíbrio entre as três funções objetivo.

Tabela 2 - Parâmetros das substâncias polares

Fluido	F	Zeta	n	Tr
Água	0.312920	0.697683	21	0.52 - 0.98
Amônia	0.284075	0.639625	22	0.51 - 0,99
Dióxido de enxofre	0.308301	0.753676	22	0.51 - 0.99
Metanol	0.268486	0.947089	17	0.52 - 0.99
Monóxido de Carbono	0.329620	0.540460	13	0.53 - 0.9
Trifluoreto de nitrogênio	0.317183	0.604935	23	0.51 - 0.98

Fonte: Autor, 2023

Tabela 3 - Parâmetros das substâncias não polares

Fluido	F	Zeta	n	Tr
Benzeno	0.312999	0.717727	18	0.52 - 0.98
Butano	0.314870	0.705545	14	0.53 - 0.99
Dióxido de Carbono	0.312052	0.719053	18	0.71 - 0.99
Ciclohexano	0.320471	0.744331	19	0.51 - 0.99
Ciclopropano	0.304006	0.553090	25	0.69 - 0.99
Decano	0.299763	1.035169	15	0.52 - 0.98
Dodecano	0.312469	1.215301	22	0.52 - 0,99
Flúor	0.323258	0.519609	14	0.52 - 0.97
Heptano	0.306647	0.879072	18	0.51 - 0.98
Hexano	0.310626	0.826824	16	0.53 - 0.97
Metano	0.325255	0.458637	19	0.52 - 0.99
Nonano	0.302005	0.983555	19	0.52 - 0.98
Propano	0.315512	0.638956	12	0.53 - 0.97
Oxigênio	0.327286	0.484677	15	0.53 - 0.97

Fonte: Autor, 2023

Foi demonstrado nos resultado das secções 4.1 e 4.2 que as funções objetivo estão em conflito ao tentarem minizar os erros simultaneamente. As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam, respectivamente, os resultados da otimização multi-objetivo para as três propriedades termonidâmicas analisadas: pressão de vapor, densidade do líquido saturado e entalpia de vaporização. Os desvios percentuais são decorrentes da escolha de um ponto específico da frente de Pareto. Os melhores resultados para a propriedade vigente são representados em negrito.

Tabela 4 - Desvios para a pressão de vapor

Fluido	<i>P_{sat}</i> %				
	Autor	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN
Água	0.45	2.74	2.86	1.84	0.30
Amônia	1.98	0.90	1.31	2.11	0.89
Dióxido de enxofre	1.19	2.61	2.16	1.40	1.38
Metanol	1.90	4.68	5.43	2.52	1.19
Monóxido de Carbono	0.40	1.61	0.76	0.34	0.20
Trifluoreto de nitrogênio	0.43	2.07	1.07	1.20	0.86
Benzeno	1.18	1.16	1.10	0.85	0.18
Butano	0.46	0.55	0.36	0.74	0.29
Dióxido de Carbono	0.50	0.39	0.74	0.53	0.42
Ciclohexano	1.09	1.45	1.32	1.06	0.35
Ciclopropano	0.36	0.87	0.21	0.69	0.13
Decano	1.28	1.43	0.78	1.08	0.89
Dodecano	1.00	1.70	0.48	1.27	0.96
Flúor	0.38	1.18	0.52	0.84	0.46
Heptano	1.04	0.94	0.40	1.07	0.18
Hexano	0.79	0.72	0.67	0.86	0.48
Metano	0.94	1.19	0.37	0.45	0.15
Nonano	1.34	1.18	0.57	1.11	0.64
Propano	0.42	0.75	0.40	0.65	0.13
Oxigênio	0.81	1.25	0.23	0.47	0.16

Fonte: Autor, 2023

As tabelas 4, 5 e 6 também comparam os resultados desta metodologia de otimização com outras 4 equações de (Ghoderao; Dalvi; Narayan, 2019). A frente de Pareto fornece inúmeras soluções que podem atender a diferentes aplicações. Em comparação percentual, os parâmetros escolhidos obtiveram uma minimização melhor em 15% para pressão de vapor, 95% para a densidade do líquido e 60% para a entalpia de vaporização.

Tabela 5 - Desvios para a densidade do líquido saturado

Fluido	<i>dlsat %</i>				
	Autor	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN
Água	0.19	18.72	18.31	3.62	3.64
Amônia	1.18	15.01	15.03	4.01	4.26
Dióxido de enxofre	1.15	4.22	4.26	3.22	3.19
Metanol	3.73	11.33	7.07	9.05	4.74
Monóxido de Carbono	2.32	3.82	2.88	2.56	2.68
Trifluoreto de nitrogênio	2.35	3.64	2.52	6.57	5.45
Benzeno	1.31	3.14	3.19	4.53	3.56
Butano	1.67	3.86	2.93	3.47	3.21
Dióxido de Carbono	1.47	4.34	3.65	4.46	3.94
Ciclohexano	2.29	3.47	2.58	3.90	3.47
Ciclopropano	2.55	7.80	6.84	5.05	4.11
Decano	1.96	2.45	3.84	4.54	4.1
Dodecano	8.79	2.92	5.97	4.81	5.06
Flúor	2.72	3.88	2.76	2.73	4.50
Heptano	1.29	2.82	2.59	4.31	3.46
Hexano	1.78	2.98	2.54	3.54	3.02
Metano	2.58	4.63	3.18	3.59	5.26
Nonano	1.92	2.68	3.26	4.53	3.65
Propano	2.09	3.53	2.48	3.53	3.41
Oxigênio	2.34	3.73	2.53	2.85	4.91

Fonte: Autor, 2023

Tabela 6 - Desvios para a entalpia de vaporização

Fluido	$\Delta H \%$				
	Autor	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN
Água	0.86	3.65	4.25	1.50	2.28
Amônia	3.41	3.46	3.59	1.58	2.29
Dióxido de enxofre	2.12	2.80	2.41	3.57	4.15
Metanol	6.19	8.59	11.27	4.97	3.83
Monóxido de Carbono	0.90	2.25	2.08	3.11	3.18
Trifluoreto de nitrogênio	0.84	2.04	1.58	4.28	3.79
Benzeno	1.78	2.09	1.84	2.72	3.21
Butano	0.91	2.23	1.60	3.64	2.92
Dióxido de Carbono	1.30	2.43	2.28	4.28	5.70
Ciclohexano	1.59	2.69	2.64	0.97	0.63
Ciclopropano	1.35	3.33	3.03	4.56	5.74
Decano	3.23	2.29	1.15	1.05	1.94
Dodecano	4.57	3.73	2.03	1.90	3.15
Flúor	0.90	1.61	1.29	2.91	2.78
Heptano	1.82	2.11	0.84	2.22	1.60
Hexano	1.24	1.69	1.21	2.86	2.20
Metano	1.61	3.66	2.98	4.05	4.38
Nonano	2.28	2.24	0.86	2.11	2.18
Propano	0.76	1.91	1.32	5.39	3.52
Oxigênio	0.78	1.35	0.98	3.08	2.75

Fonte: Autor, 2023

CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho é a estimativa dos parâmetros da equação de estado Patel-Teja, via otimização multiobjetivo, empregando 3 (três) funções. Esta metodologia utilizando 3 funções, que foram minimizadas simultaneamente, é nova, em comparação com a otimização mono-objetivo e até mesmo os com trabalhos recentes que impregam a otimização multobjetivo, porém, com apenas duas funções.

Para avaliar essa nova metodologia, utilizou-se 20 substâncias puras, sendo x polares e y apolares, para a estimativa dos parâmetros referentes a cada substância. As funções que foram minimizadas são relacionadas ao erro de predição da equação de estado para as respectivas propriedades termodinâmicas: pressão de vapor (P_{sat}), densidade do líquido saturado (D_{lsat}) e entalpia de vaporização (ΔH). Além disso, empregou uma técnica de refinamento para ter maior compreensão nos resultados.

Os resultados obtidos, através das frentes de Pareto, demonstraram que o modelo da equação de estado de Patel-Teja tem certa imprecisão para descrever simultaneamente as três propriedades analisadas, utilizando o mesmo par de parâmetros. Essa conclusão é sustentada uma vez que houve conflito entre as funções objetivo (ver anexo A), ou seja, para se encontrar os parâmetros ótimos de uma determinada propriedade, isso acarretaria um erro em outra.

Em comparação com o recente trabalho, ver (Ghoderao; Dalvi; Narayan, 2019), no qual se analisa 4 (quatro) equações de estado, os resultados apresentados neste trabalho obtiveram soluções com ótima acurácia. Neste caso, houve uma melhor minimização em 15% para pressão de vapor, 95% para a densidade do líquido e 60% para a entalpia de vaporização. Resalta-se que os parâmetros (Tabelas 2 e 3) foram encontrados usando a metodologia de refinamento para a frente de Pareto.

Como perspectivas futuras, deseja-se extender essa técnica de estimativa de parâmetros para outras substâncias puras e misturas, além de comparar com outras equações.

REFERÊNCIAS

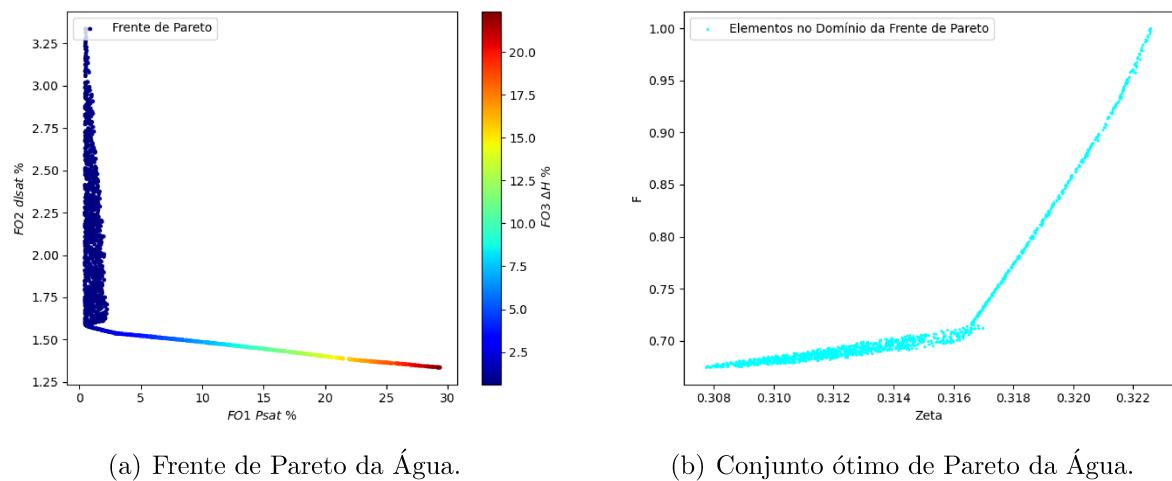
- ALIFANOV, O. M. Solution of an inverse problem of heat conduction by iteration methods. *Journal of Engineering Physics*, v. 26, n. 4, p. 471–476, abr. 1974.
- ALVAREZ, V. H. et al. Parameter estimation for vle calculation by global minimization: the genetic algorithm. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Brazilian Society of Chemical Engineering, v. 25, n. 2, p. 409–418, Apr 2008. ISSN 0104-6632.
- CENGEL, Y.; BOLES, M. *Thermodynamics: An Engineering Approach*. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2002.
- EBERHART, R.; KENNEDY, J. A new optimizer using particle swarm theory. In: *MHS'95. Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science*. [S.l.: s.n.], 1995. p. 39–43.
- GALO, T. M. *Cálculo de propriedades termodinâmicas através da equação de estado cúbica de Patel - Teja e suas modificações*. 87 p. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, Nova Friburgo, 2020.
- GEROLA, A. P. et al. Determinação da entalpia de vaporização de líquidos pelo método do isoteniscópio de smith e menzies. *Química Nova*, Sociedade Brasileira de Química, v. 33, n. 2, p. 482–488, 2010. ISSN 0100-4042.
- GHODERAO, P. N.; DALVI, V. H.; NARAYAN, M. A five-parameter cubic equation of state for pure fluids and mixtures. *Chemical Engineering Science: X*, v. 3, p. 100026, 2019. ISSN 2590-1400.
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H. *The definitive reference for more than half a century,—updated for the first time in more than a decade. Since 1934, Perry's Chemical Engineer's Handbook has delivered unrivaled, state-of-the-art coverage of all aspects of chemical engineering—from the fundamentals to details on computer applications and control. Featuring 2,700 pages and 1900 illustrations, the eighth edition is a comprehensive source for the newest developments, advances, achievements, and methods in the field*. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2008.
- HILLERMEIER, C. *Nonlinear multiobjective optimization: a generalized homotopy approach*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2001. v. 135.
- KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. Thermodynamic models for industrial applications: From classical and advanced mixing rules to association theories. In: . [S.l.: s.n.], 2010.
- MALZI, M. et al. Critical study of a residual viscosity correlation of jossi: Mixture hydrocarbons case. *International Review of Mechanical Engineering (IREME)*, v. 14, n. 5, 2020. ISSN 2532-5655. Doi:10.15866/ireme.v14i5.18121.
- MOTA, B. T. de S. *Estimação de parâmetros de modelos termodinâmicos via otimização multiobjetivo*. 2019. 119 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) — Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

- NIST. *National Institute of Standards and Technology*. 2019. Disponível em: <<https://www.nist.gov/pml/fundamental-physical-constants>>. Acesso em: 21 ago 2022.
- ORLANDE, H. Inverse problems in heat transfer: New trends on solution methodologies and applications. In: . [S.l.: s.n.], 2010. v. 134.
- PATEL, N. C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 37, p. 463–473, 1982.
- PERRY, R.; GREEN, D.; MALONEY, J. *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1997. ISBN 0-07-049841-5.
- POLING, B.; PRAUSNITZ, J.; O'CONNELL, J. *The Properties of Gases and Liquids*. [S.l.: s.n.], 2000. ISBN 0-07-011682-2.
- RANGAIAH GADE PANDU, Z. F. Multi-objective optimization applications in chemical process engineering: Tutorial and review". In: . [S.l.: s.n.], 2020.
- ROWLEY, J.; ROWLEY, R.; WILDING, W. Prediction of pure-component flash points for organic compounds. *Fire and Materials*, v. 35, p. 343 – 351, 10 2011.
- SANTIS, R. D.; GIRONI, F.; MARRELLI, L. Vapor-liquid equilibrium from a hard-sphere equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 3, p. 183–189, 1976.
- SCHMIDT, G.; WENZEL, H. A modified van der waals type equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 35, p. 1503–1512, 1980.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2005.
- SOARES JR., A. et al. Adaptação do algoritmo pso para problemas multiobjetivo, iterações com liderança global fixa. 02 2020.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972. ISSN 0009-2509.
- TERRON, L. R. *Termodinâmica Química Aplicada*. Campinas, SP, Brasil: Editora da Unicamp, 2009. ISBN ISBN-10: 852680774X, ISBN-13: 978-8526807743.
- TRUC, G.; RAHMANIAN, N.; PISHNAMAZI, M. Assessment of cubic equations of state: Machine learning for rich carbon-dioxide systems. *Sustainability*, v. 13, n. 5, 2021. ISSN 2071-1050.
- WAALS, J. Van der. *On the continuity of the gaseous and liquid states*. [S.l.]: Universidade de Leiden, 1873.
- WILDING, W.; ROWLEY, R. L.; OSCARSON, J. L. Dippr® project 801 evaluated process design data. *Fluid Phase Equilibria*, v. 150-151, p. 413–420, 1998. ISSN 0378-3812.

APÊNDICE A – Frentes de Pareto e conjuntos ótimos de Pareto

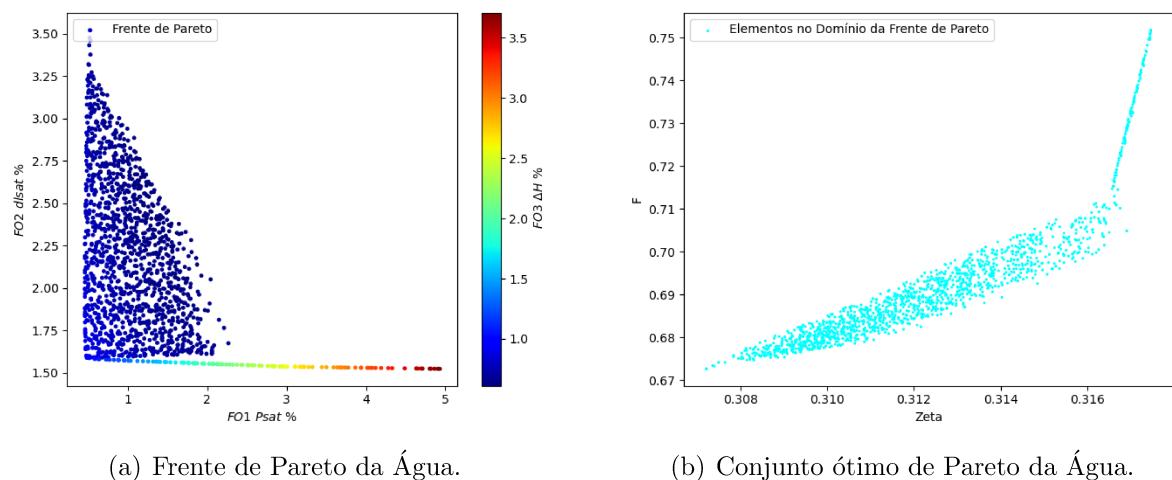
A.1 Água

Figura 12 - Conjunto ótimo de Pareto da Água.



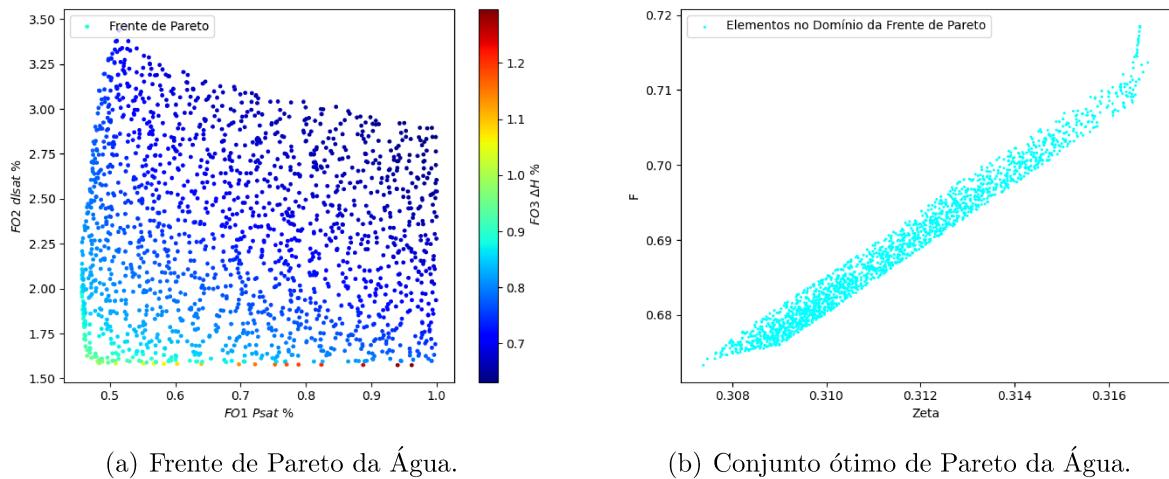
Fonte: Autor, 2023.

Figura 13 - Conjunto ótimo de Pareto da Água.



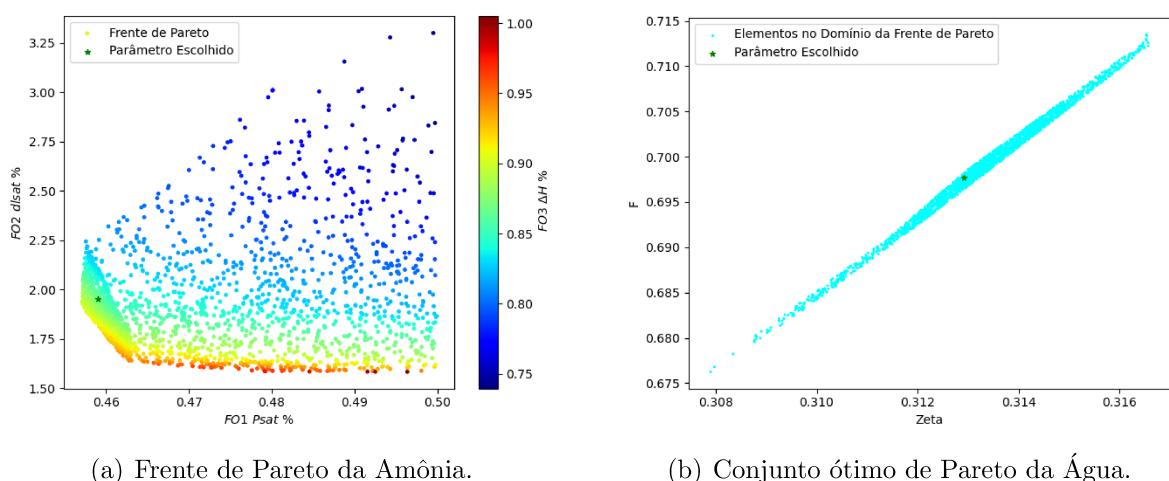
Fonte: Autor, 2023.

Figura 14 - Conjunto ótimo de Pareto da Água.



Fonte: Autor, 2023.

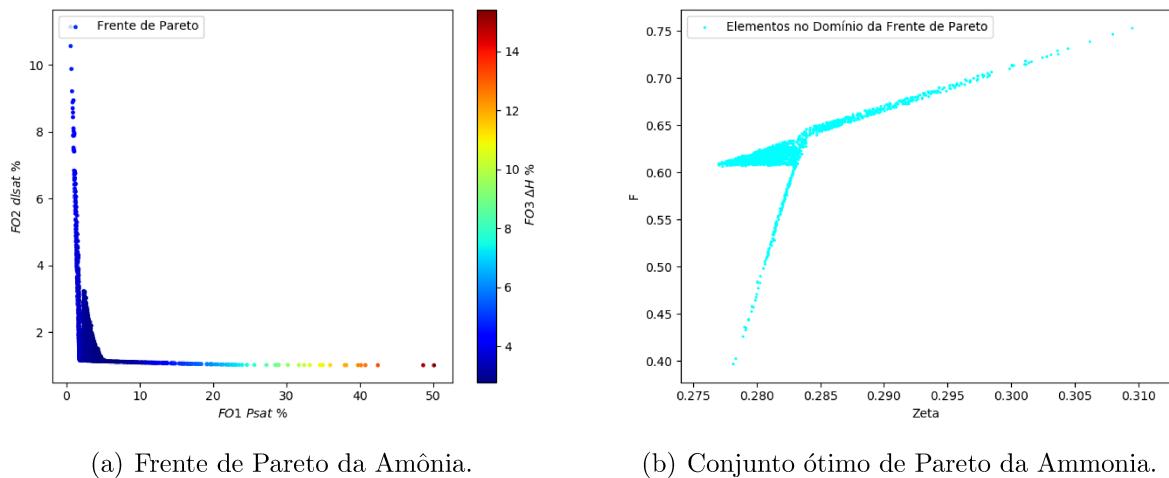
Figura 15 - Conjunto ótimo de Pareto da Água.



Fonte: Autor, 2023.

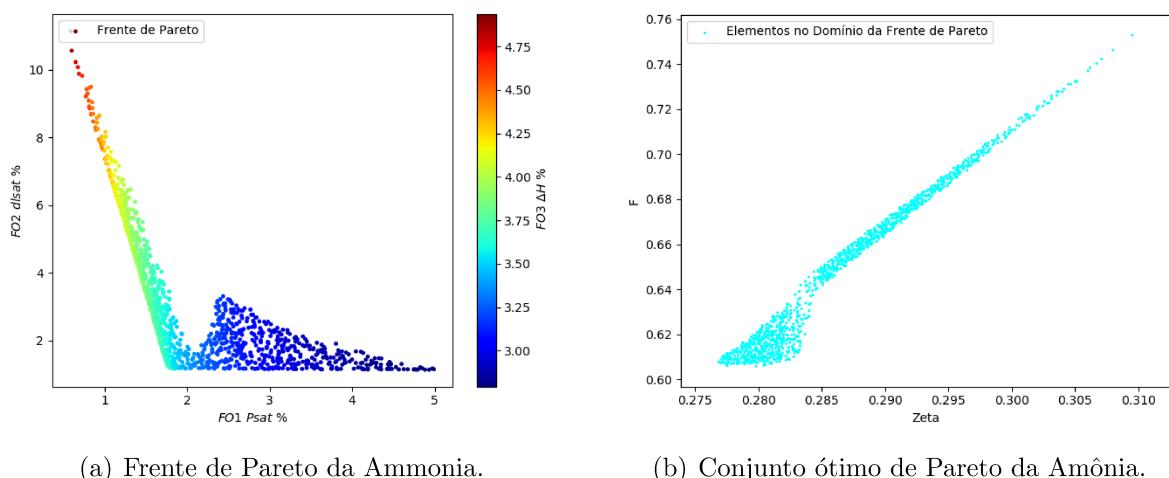
A.2 Ammonia

Figura 16 - Conjunto ótimo de Pareto da Amônia.



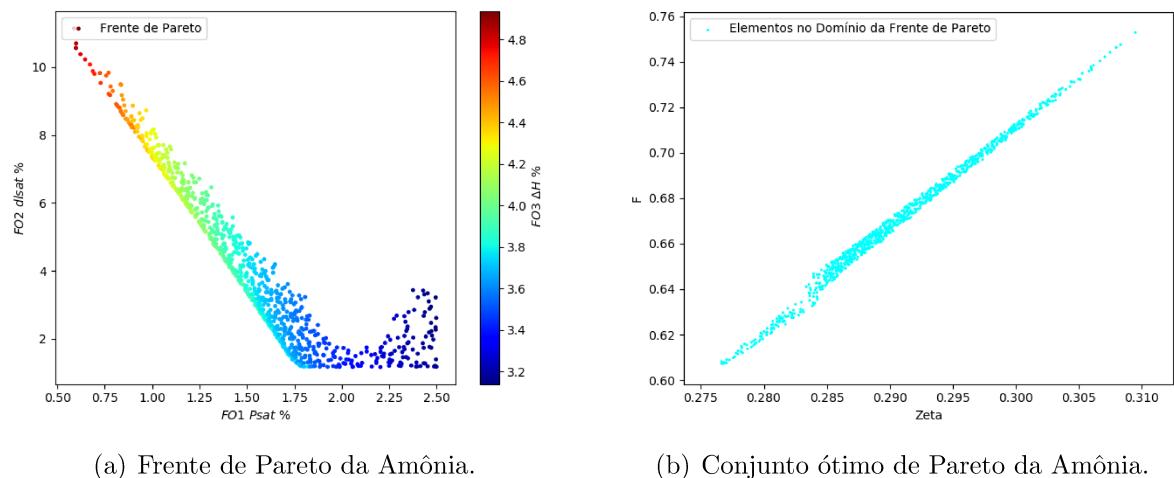
Fonte: Autor, 2023.

Figura 17 - Conjunto ótimo de Pareto da Amônia.



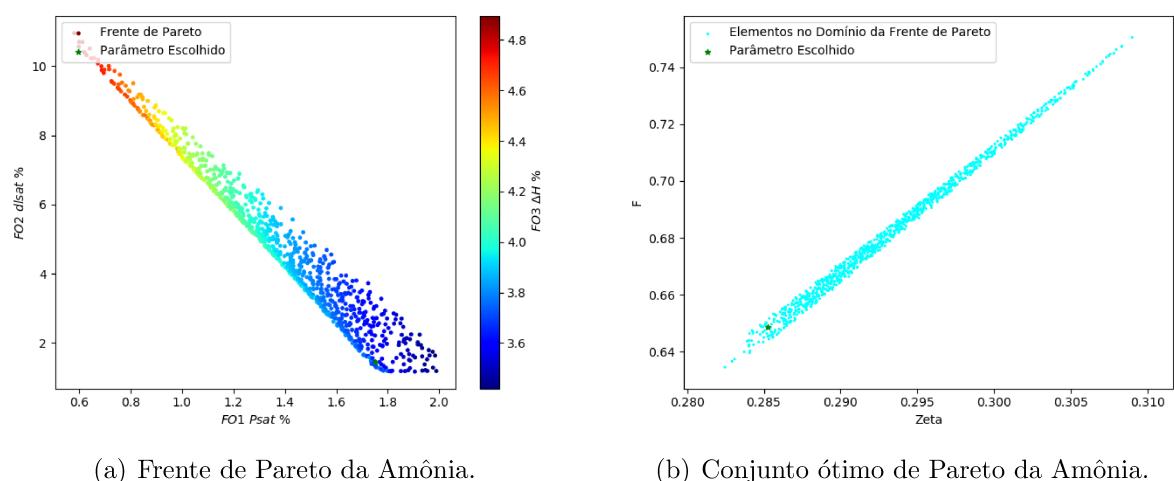
Fonte: Autor, 2023.

Figura 18 - Conjunto ótimo de Pareto da Amônia.



Fonte: Autor, 2023.

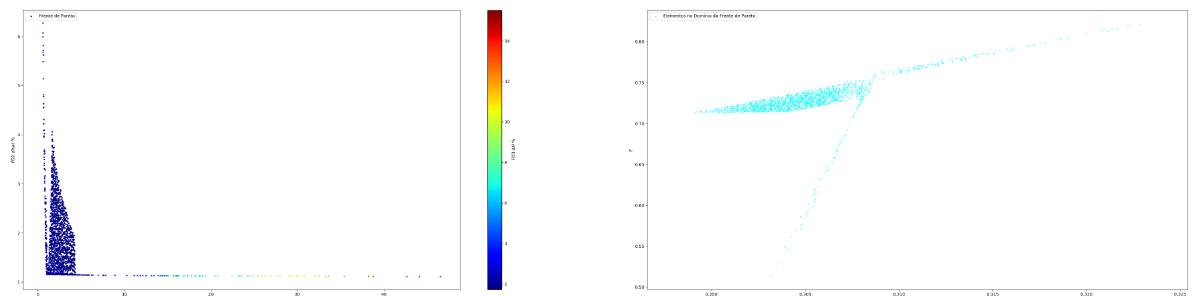
Figura 19 - Conjunto ótimo de Pareto da Amônia.



Fonte: Autor, 2023.

A.3 Dióxido de Enxofre

Figura 20 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.

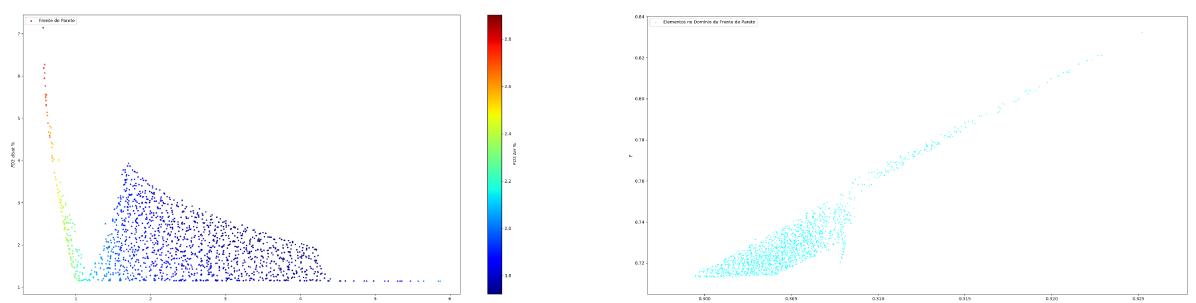


(a) Frente de Pareto do Dióxido de Enxofre.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.

Fonte: Autor, 2023.

Figura 21 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.



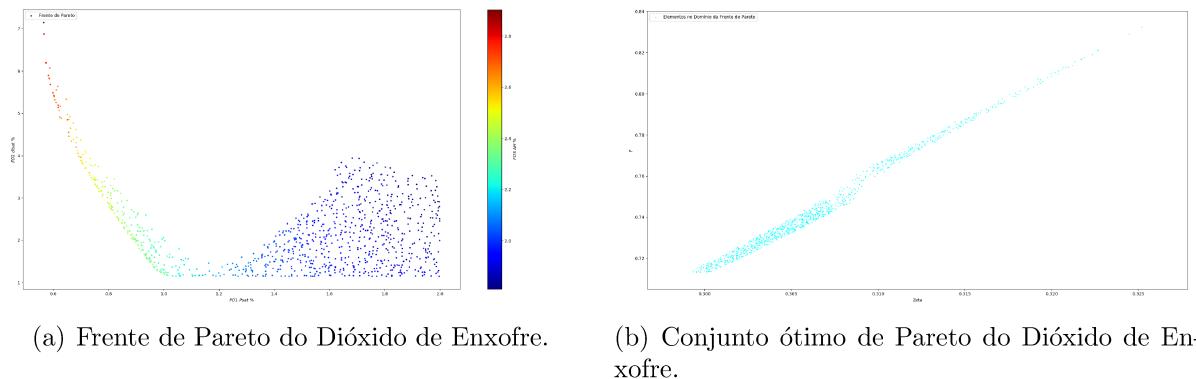
(a) Frente de Pareto do Dióxido de Enxofre.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.

Fonte: Autor, 2023.

A.4 Metanol

Figura 22 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.

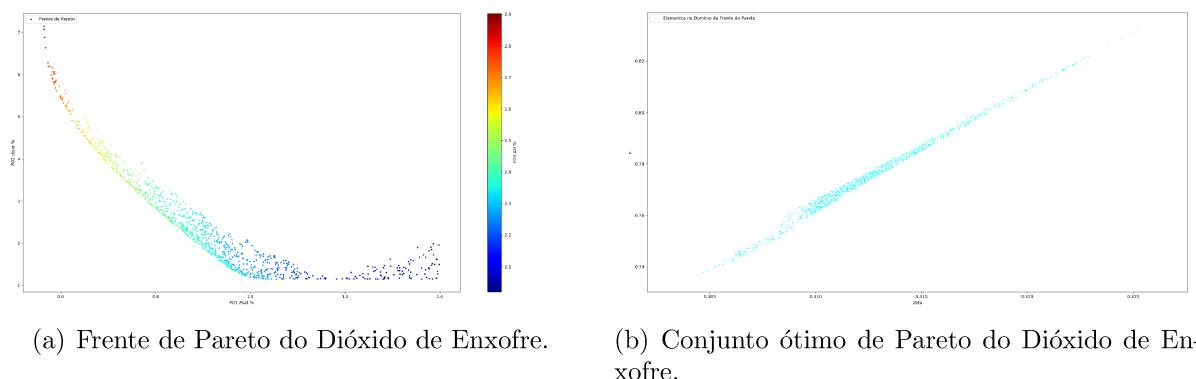


(a) Frente de Pareto do Dióxido de Enxofre.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.

Fonte: Autor, 2023.

Figura 23 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.

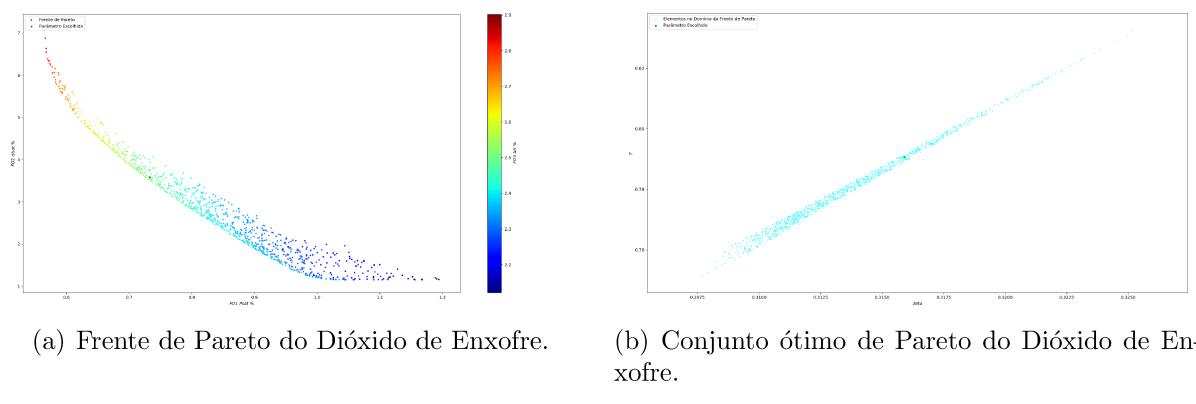


(a) Frente de Pareto do Dióxido de Enxofre.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.

Fonte: Autor, 2023.

Figura 24 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.

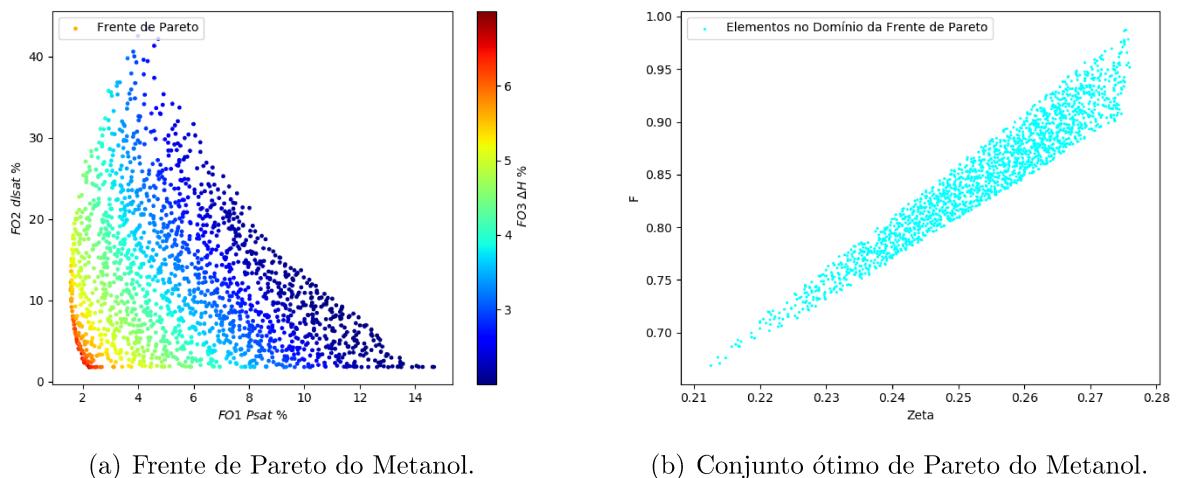


(a) Frente de Pareto do Dióxido de Enxofre.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Enxofre.

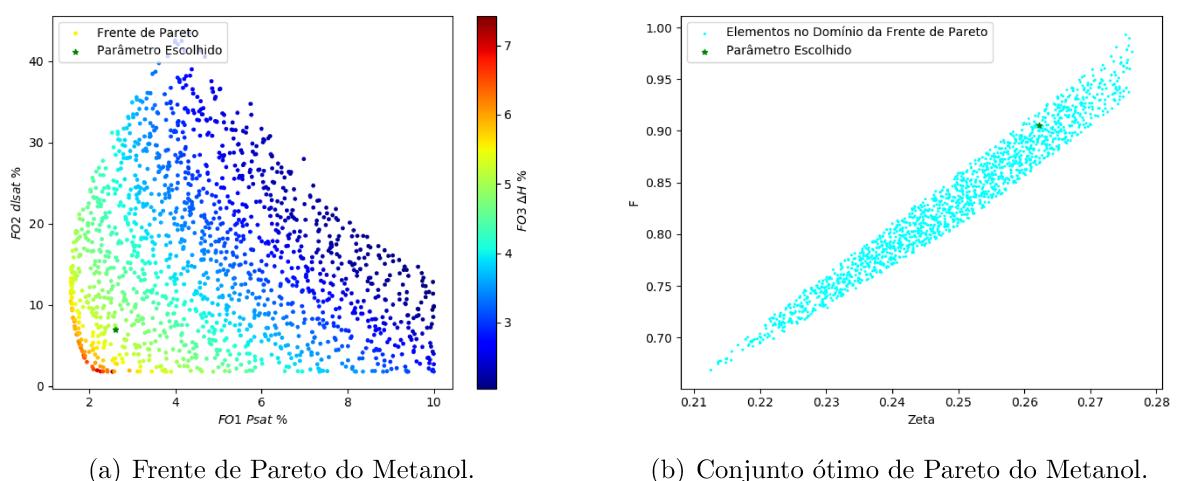
Fonte: Autor, 2023.

Figura 25 - Conjunto ótimo de Pareto do Metanol.



Fonte: Autor, 2023.

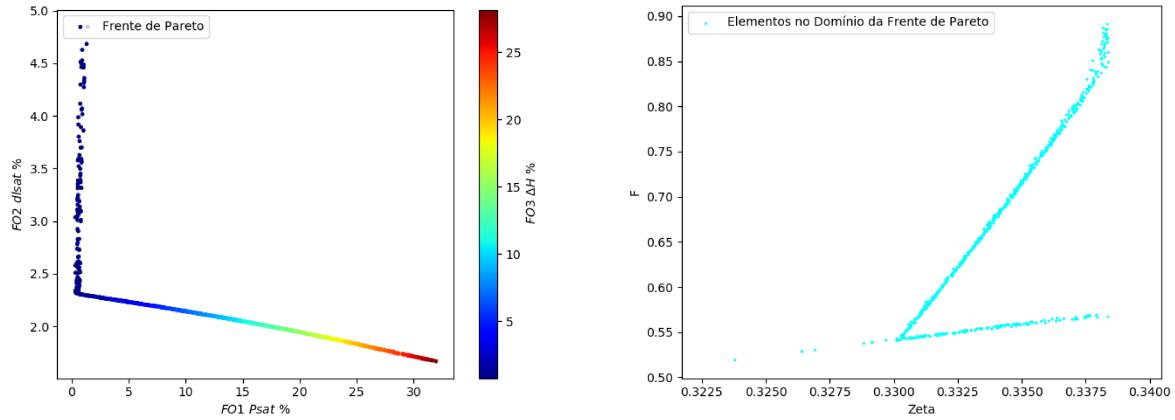
Figura 26 - Conjunto ótimo de Pareto do Metanol.



Fonte: Autor, 2023.

A.5 Monóxido de Carbono

Figura 27 - Conjunto ótimo de Pareto do Monóxido de Carbono.

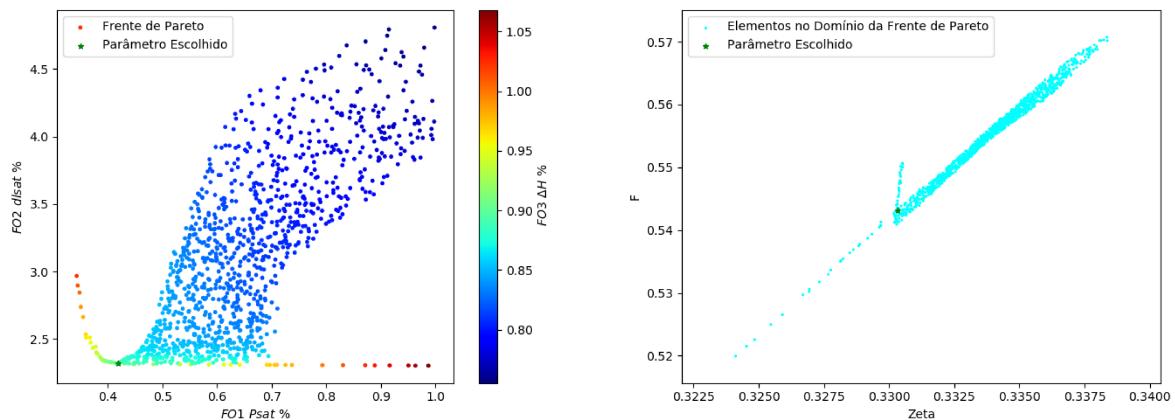


(a) Frente de Pareto do Monóxido de Carbono.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Monóxido de Carbono.

Fonte: Autor, 2023.

Figura 28 - Conjunto ótimo de Pareto do Monóxido de Carbono.



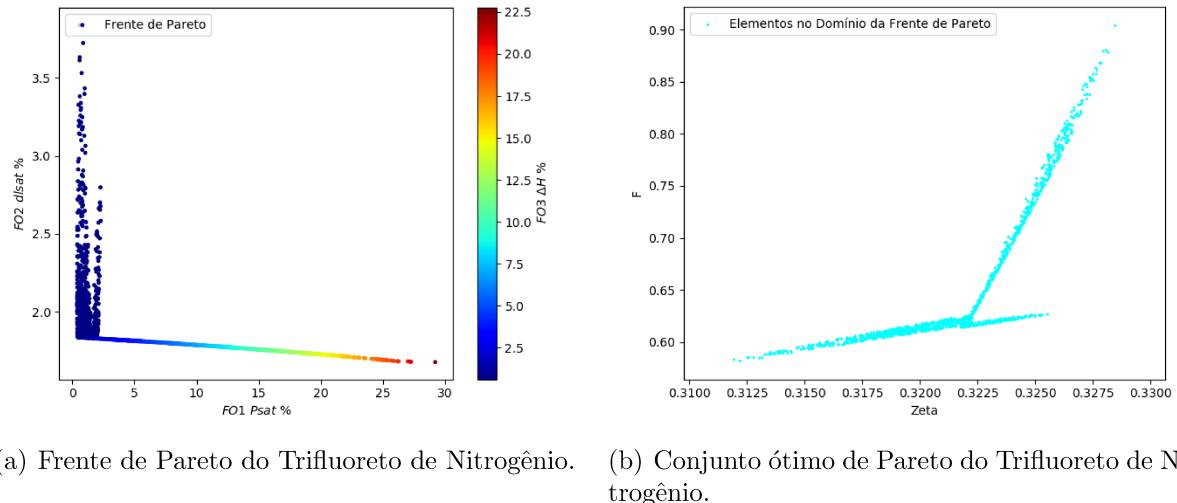
(a) Frente de Pareto do Monóxido de Carbono.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Monóxido de Carbono.

Fonte: Autor, 2023.

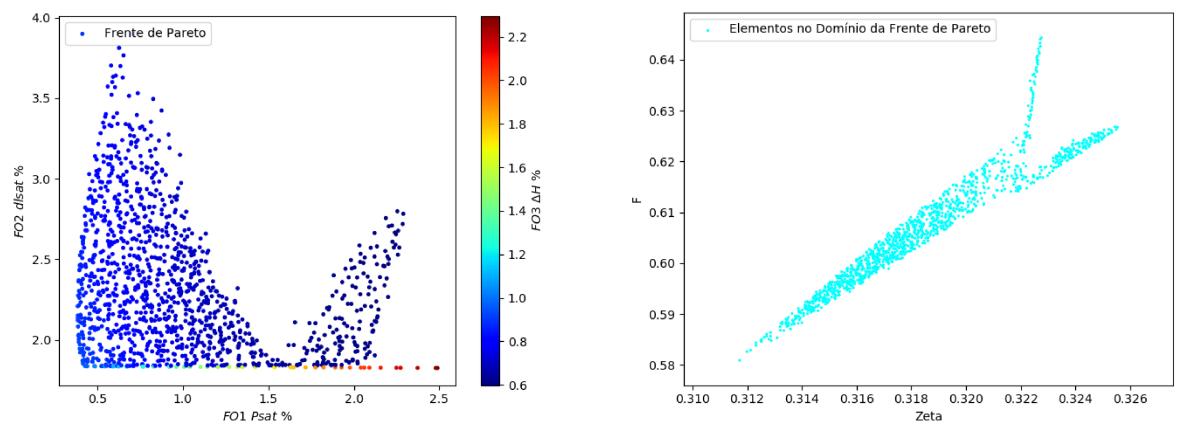
A.6 Trifluoreto de Nitrogênio

Figura 29 - Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.



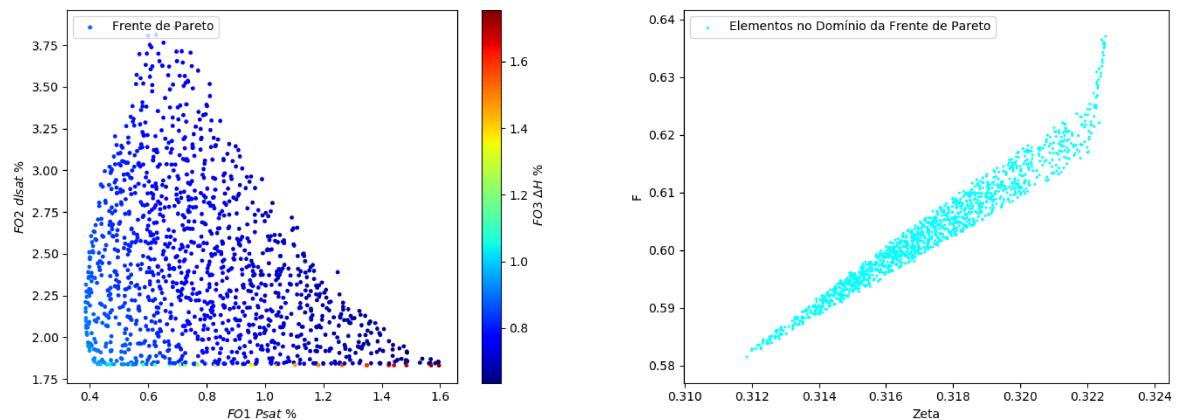
Fonte: Autor, 2023.

Figura 30 - Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 31 - Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.

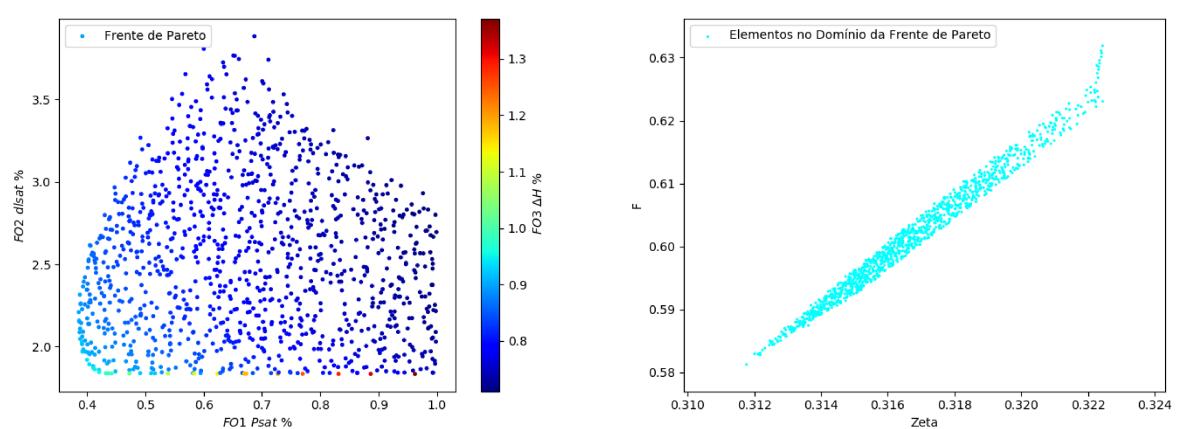


(a) Frente de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.

Fonte: Autor, 2023.

Figura 32 - Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.

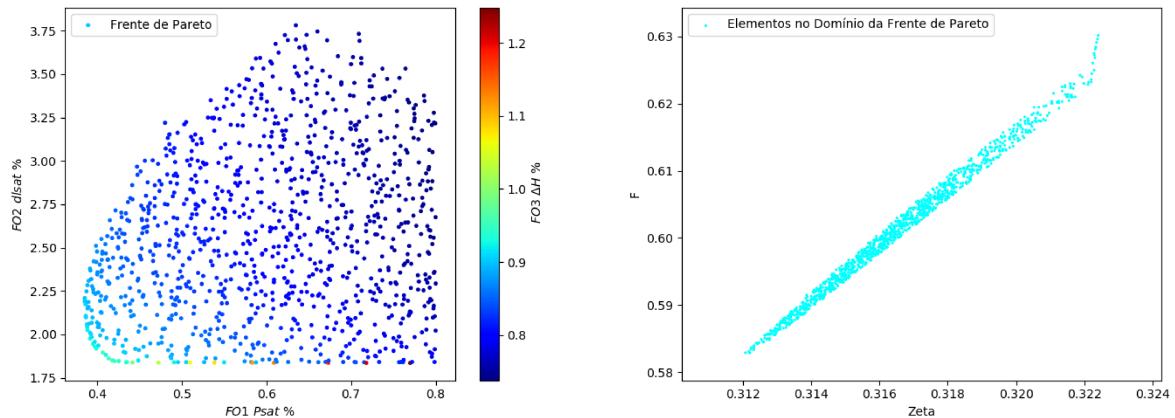


(a) Frente de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.

Fonte: Autor, 2023.

Figura 33 - Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.



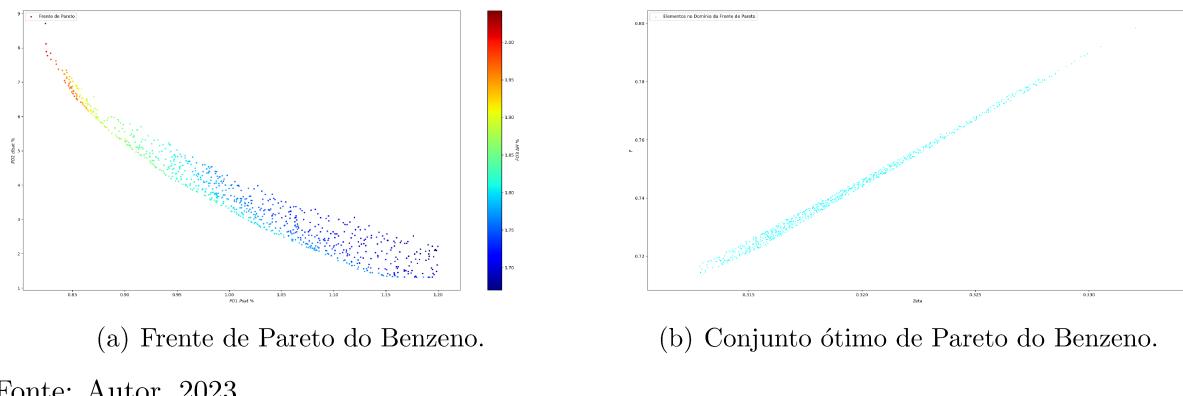
(a) Frente de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Trifluoreto de Nitrogênio.

Fonte: Autor, 2023.

A.7 Benzeno

Figura 34 - Conjunto ótimo de Pareto do Benzeno.

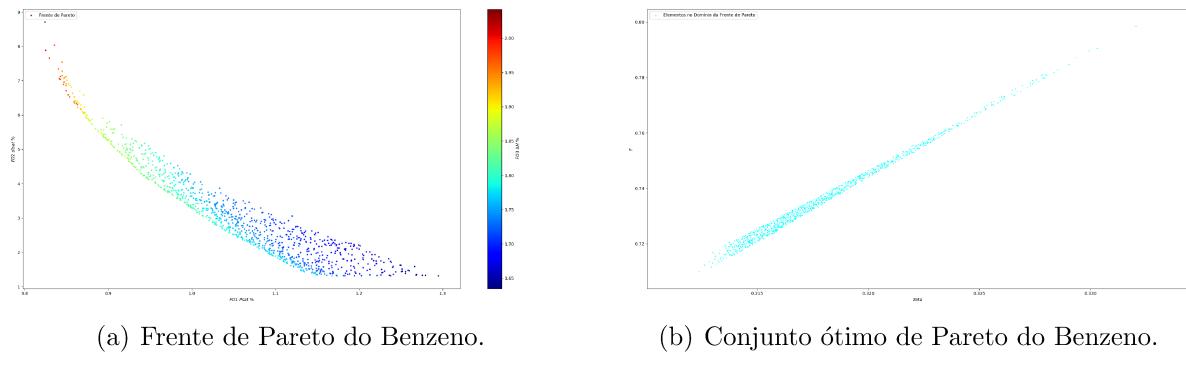


(a) Frente de Pareto do Benzeno.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Benzeno.

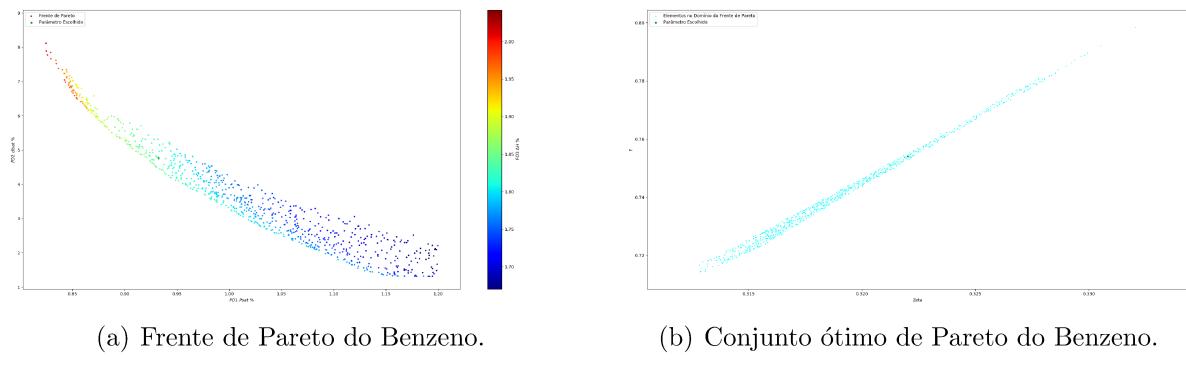
Fonte: Autor, 2023.

Figura 35 - Conjunto ótimo de Pareto do Benzeno.



Fonte: Autor, 2023.

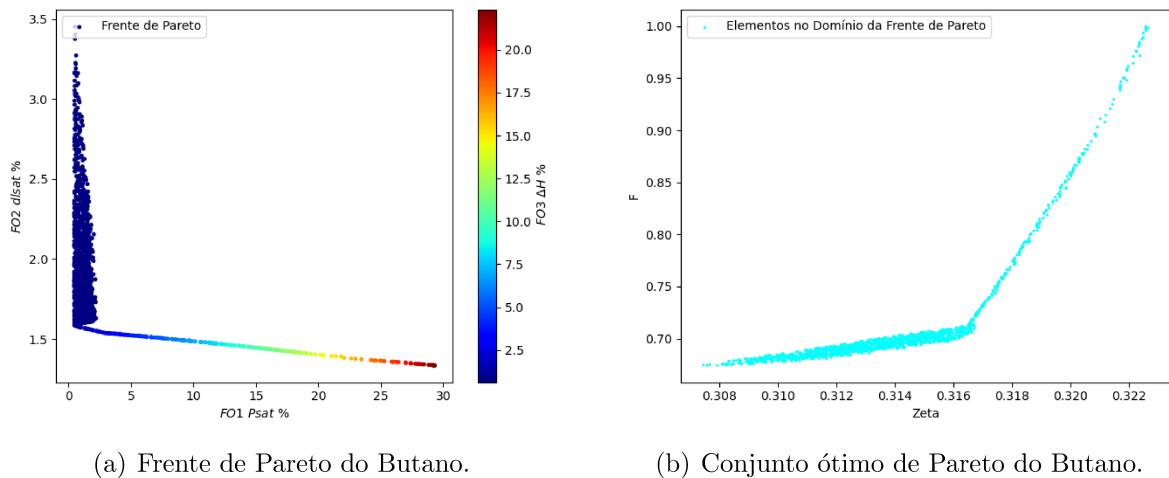
Figura 36 - Conjunto ótimo de Pareto do Benzeno.



Fonte: Autor, 2023.

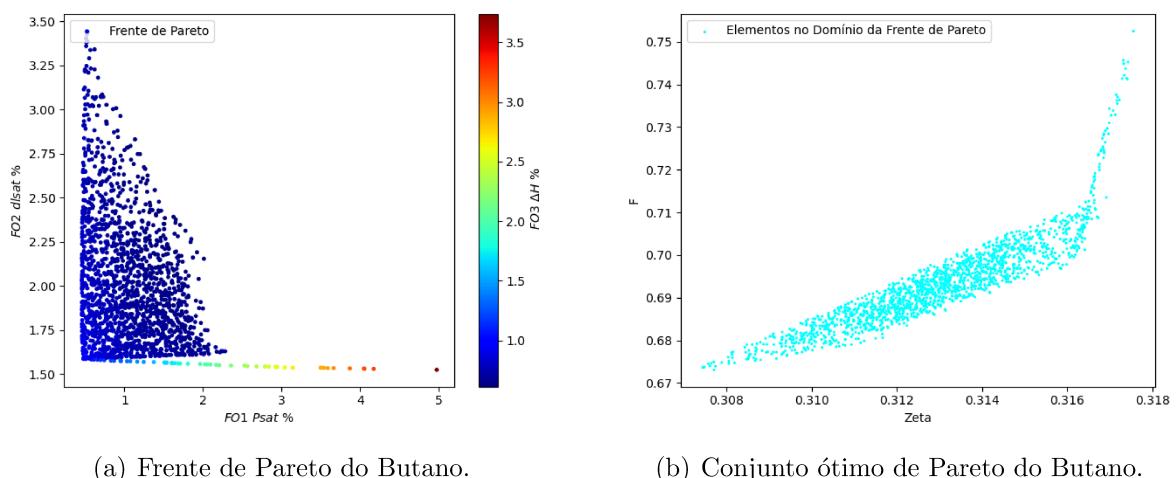
A.8 Butano

Figura 37 - Conjunto ótimo de Pareto do Butano.



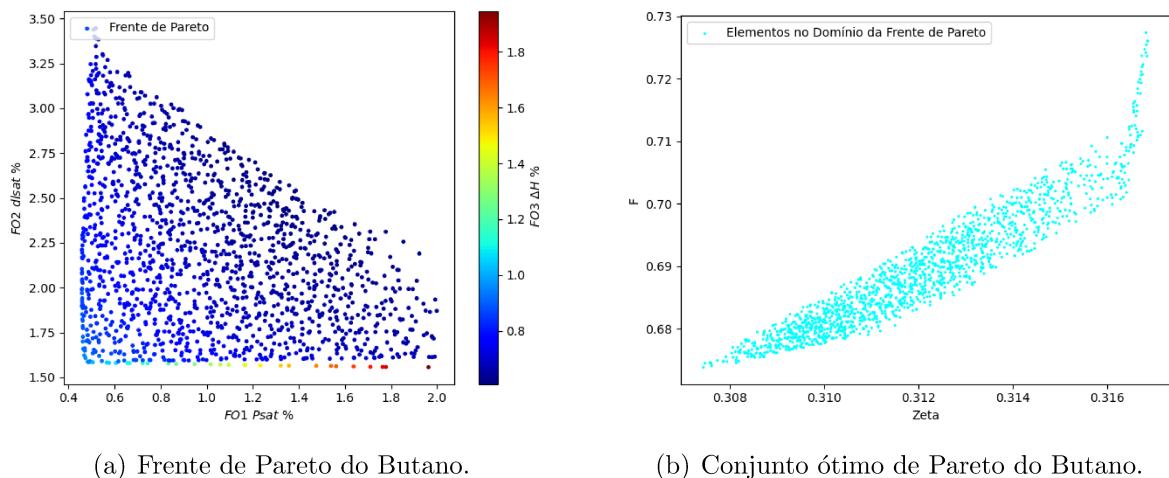
Fonte: Autor, 2023.

Figura 38 - Conjunto ótimo de Pareto do Butano.



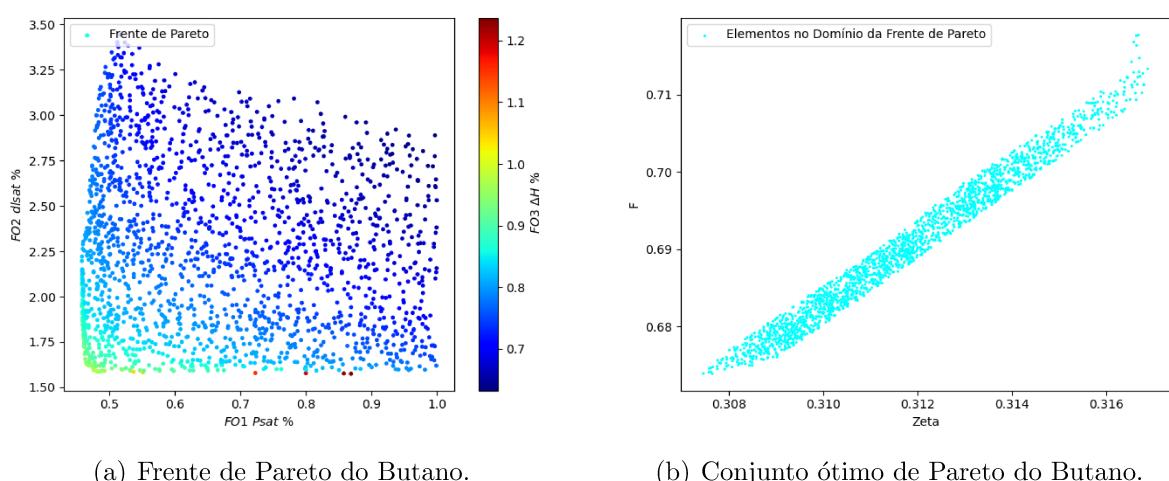
Fonte: Autor, 2023.

Figura 39 - Conjunto ótimo de Pareto do Butano.



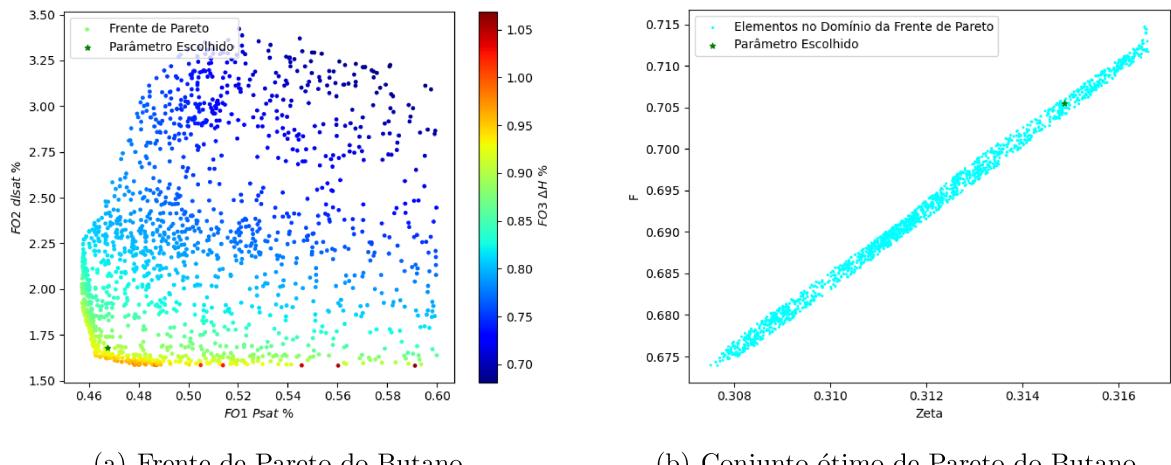
Fonte: Autor, 2023.

Figura 40 - Conjunto ótimo de Pareto do Butano.



Fonte: Autor, 2023.

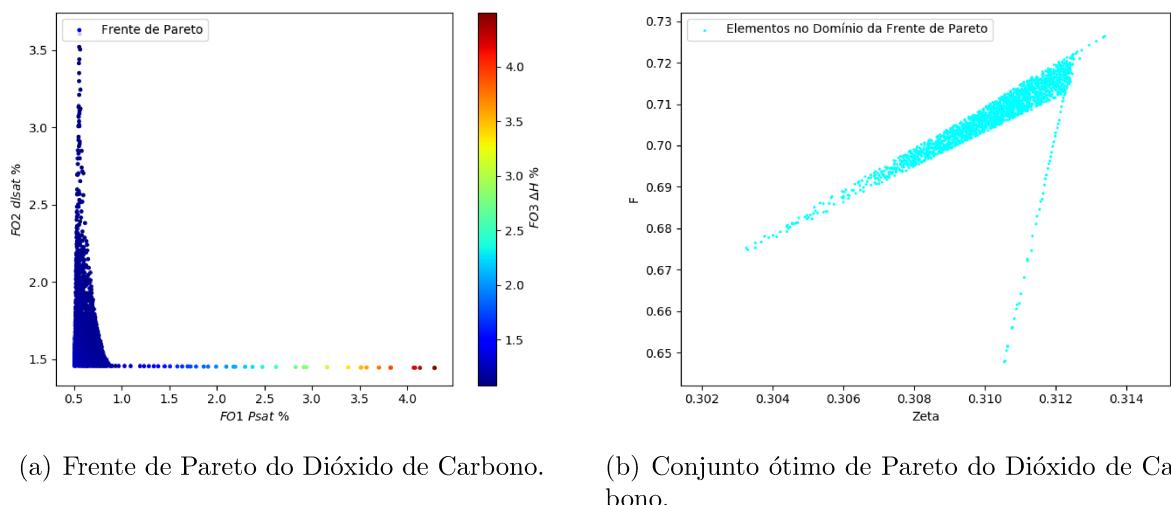
Figura 41 - Conjunto ótimo de Pareto do Butano.



Fonte: Autor, 2023.

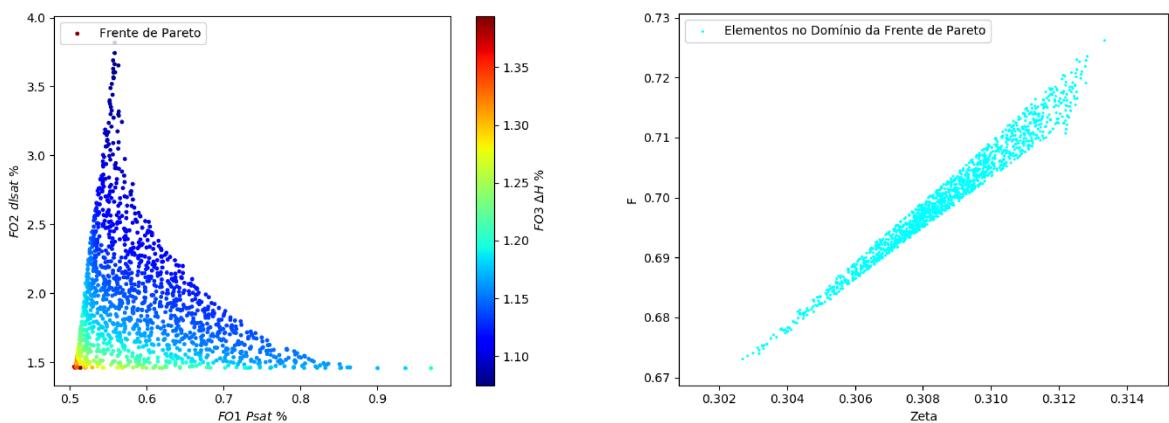
A.9 Dióxido de Carbono

Figura 42 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Carbono.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 43 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Carbono.

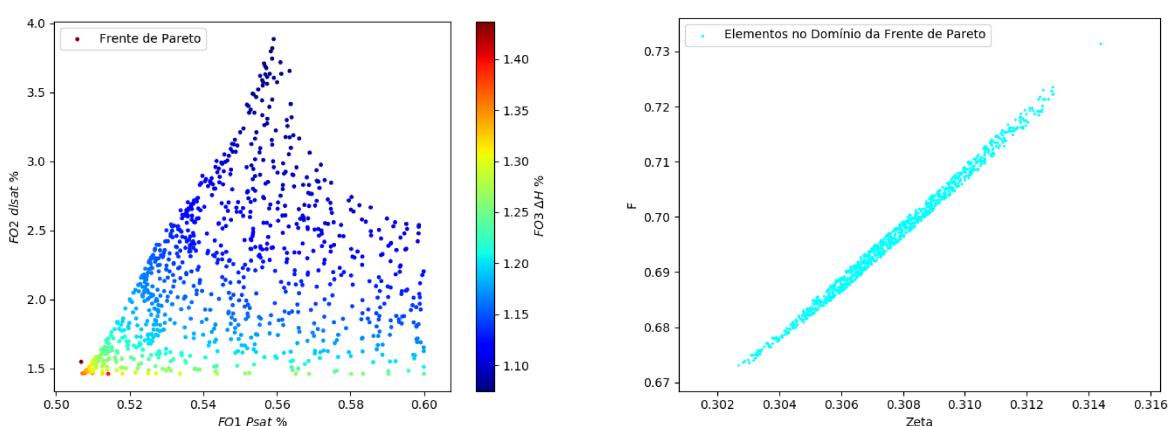


(a) Frente de Pareto do Dióxido de Carbono.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Carbono.

Fonte: Autor, 2023.

Figura 44 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Carbono.

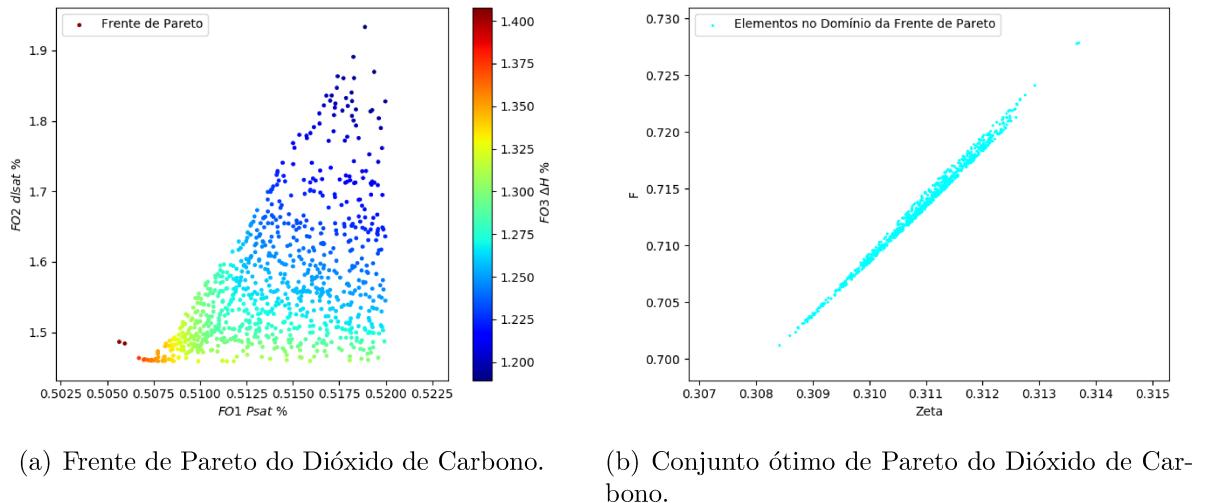


(a) Frente de Pareto do Dióxido de Carbono.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Carbono.

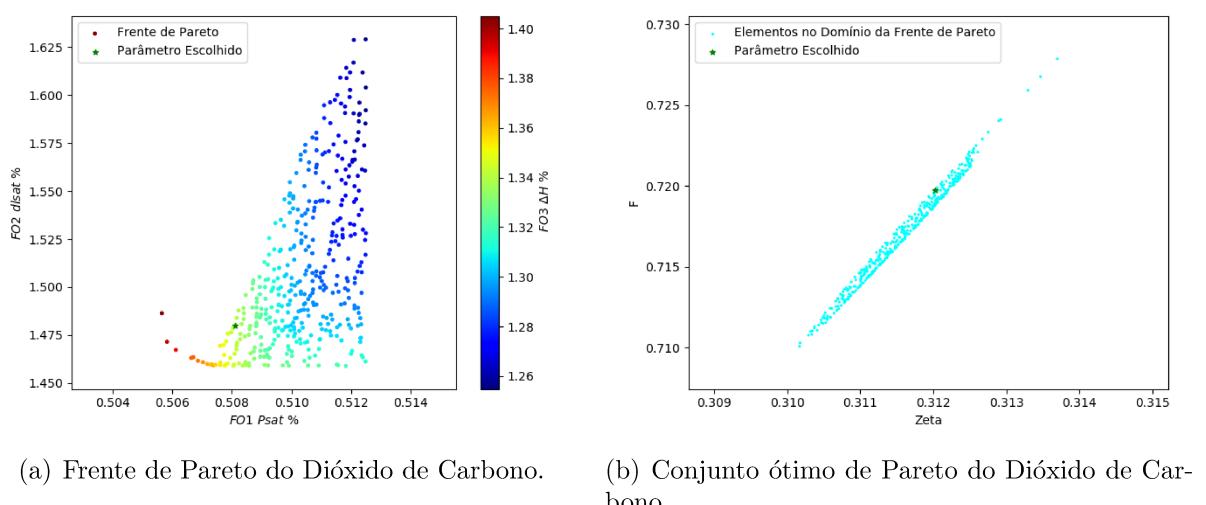
Fonte: Autor, 2023.

Figura 45 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Carbono.



Fonte: Autor, 2023.

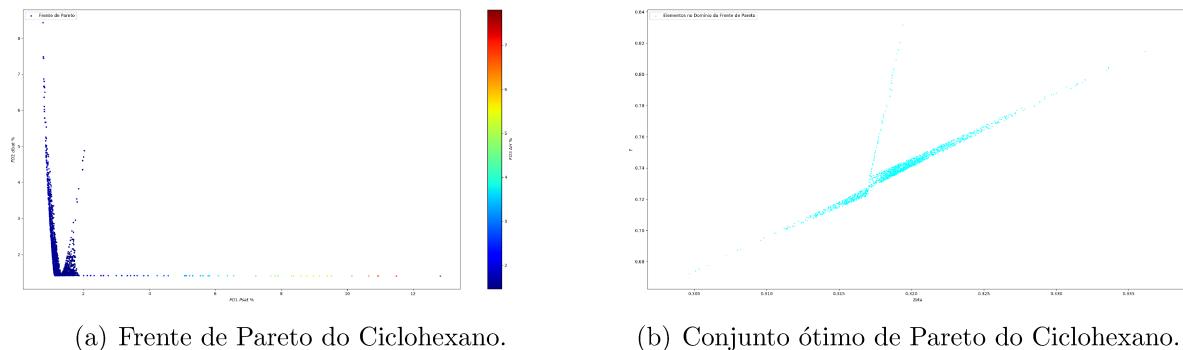
Figura 46 - Conjunto ótimo de Pareto do Dióxido de Carbono.



Fonte: Autor, 2023.

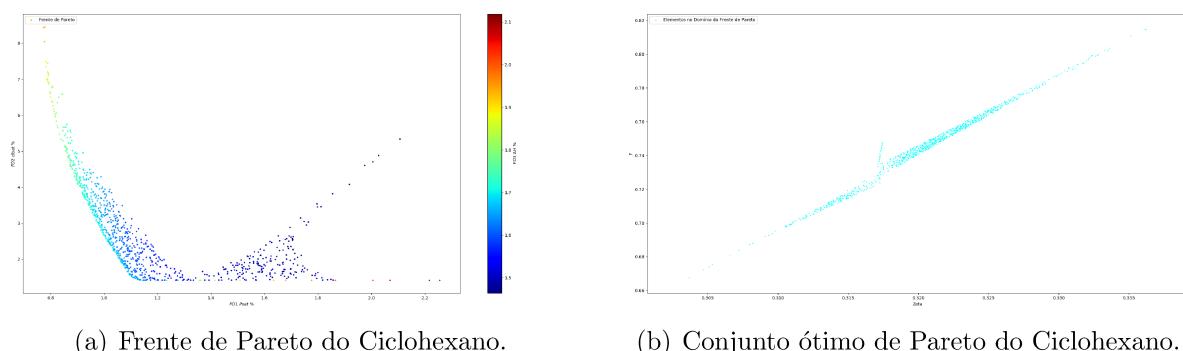
A.10 Ciclohexano

Figura 47 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclohexano.



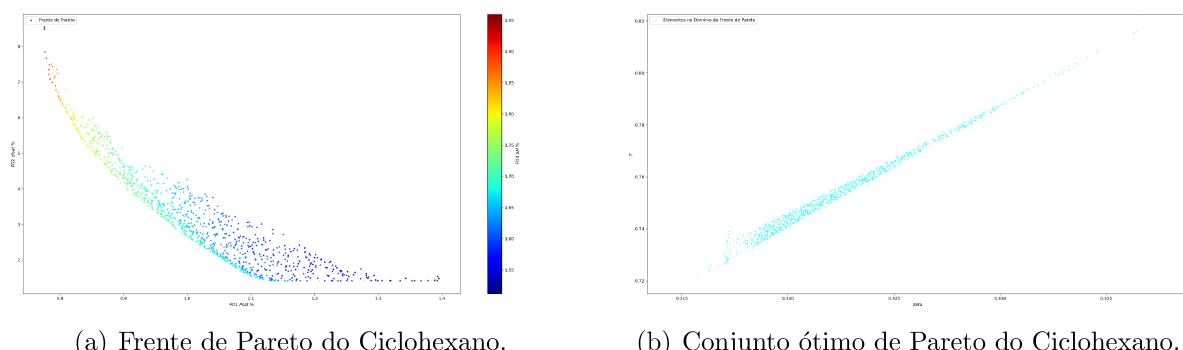
Fonte: Autor, 2023.

Figura 48 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclohexano.



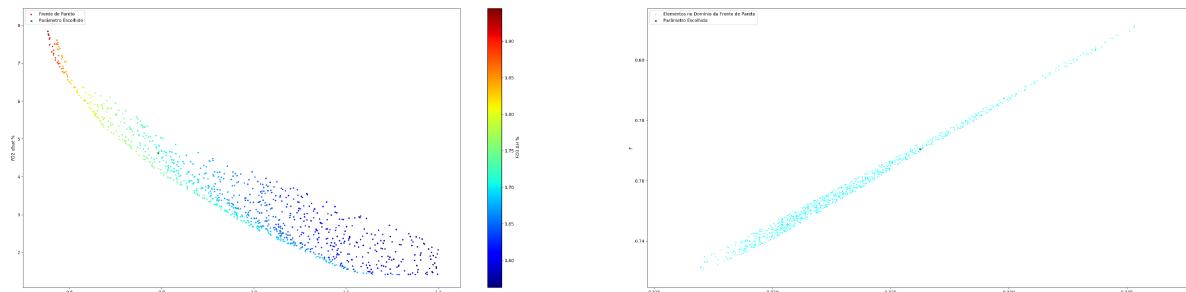
Fonte: Autor, 2023.

Figura 49 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclohexano.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 50 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclohexano.



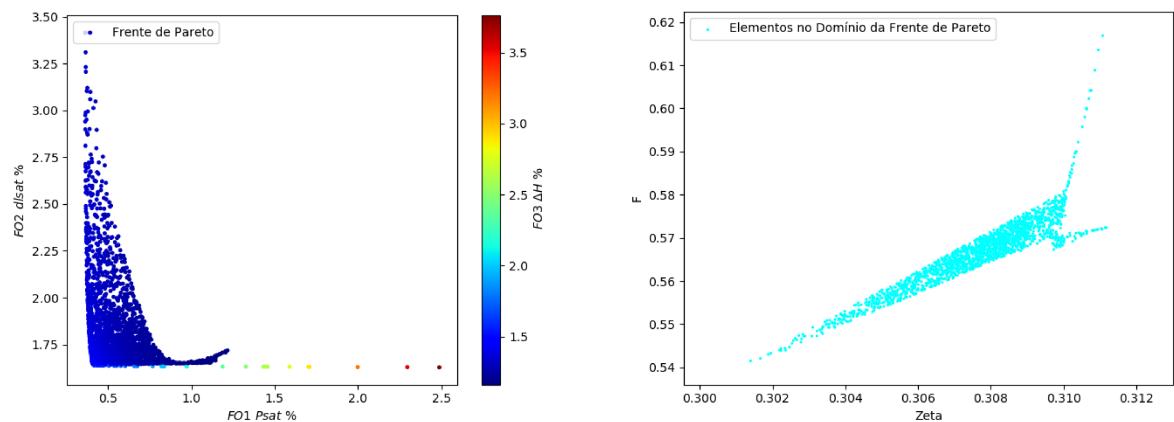
(a) Frente de Pareto do Ciclohexano.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Ciclohexano.

Fonte: Autor, 2023.

A.11 Ciclopropano

Figura 51 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclopropano.

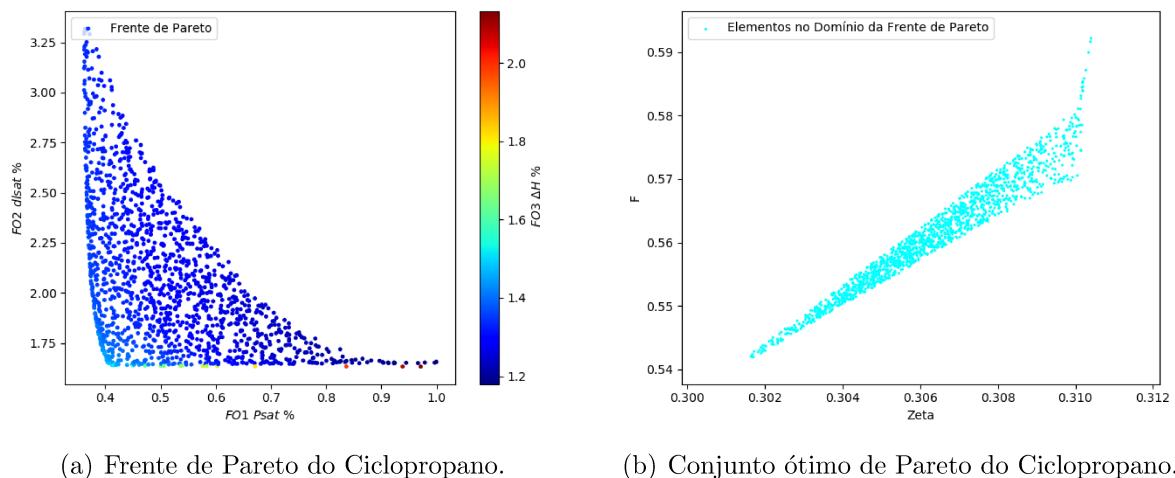


(a) Frente de Pareto do Ciclopropano.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Ciclopropano.

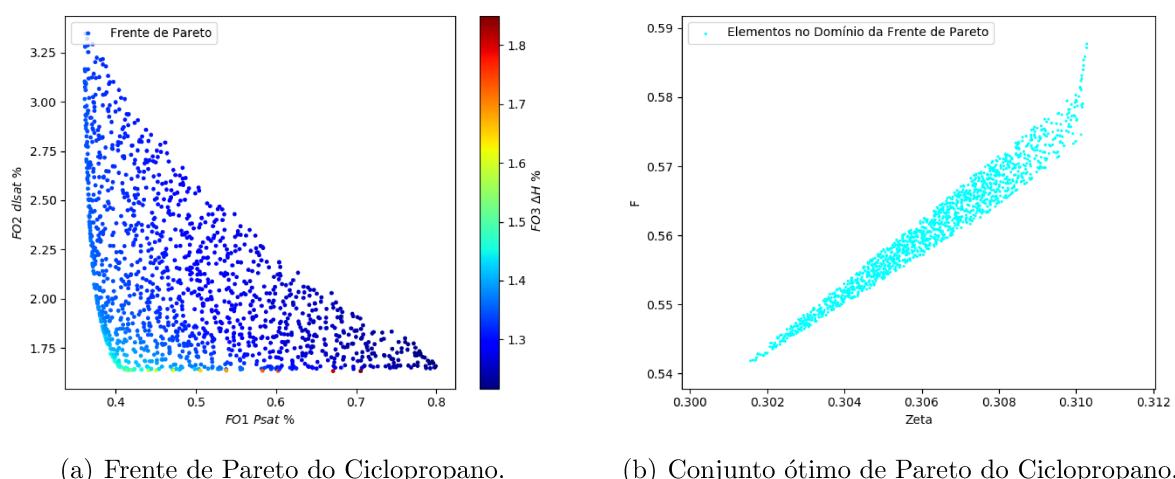
Fonte: Autor, 2023.

Figura 52 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclopropano.



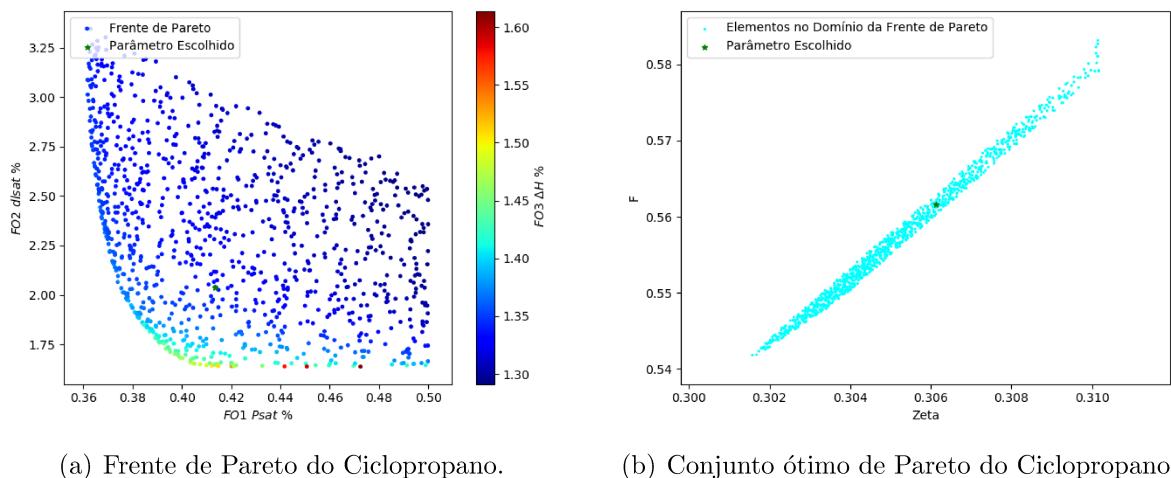
Fonte: Autor, 2023.

Figura 53 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclopropano.



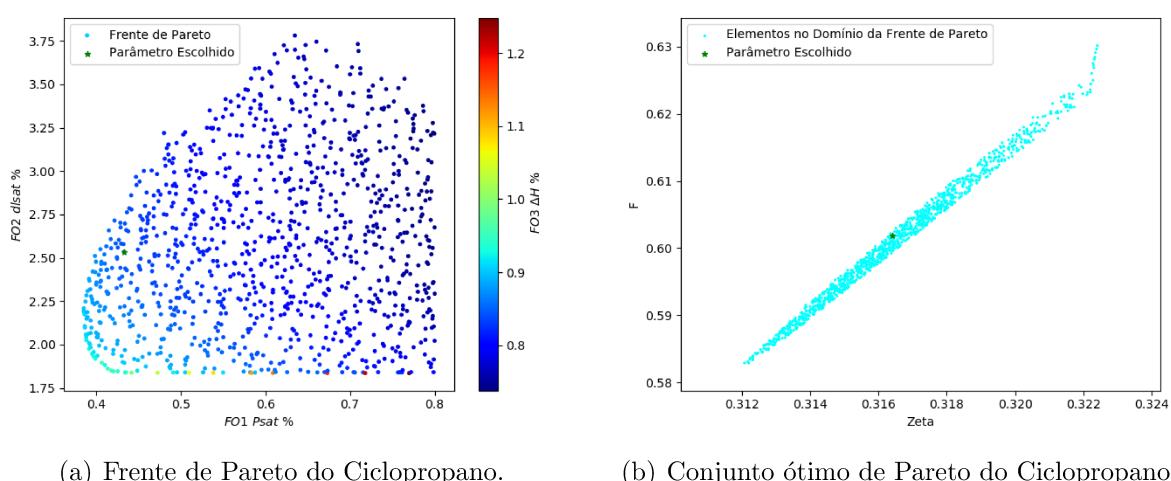
Fonte: Autor, 2023.

Figura 54 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclopropano.



Fonte: Autor, 2023.

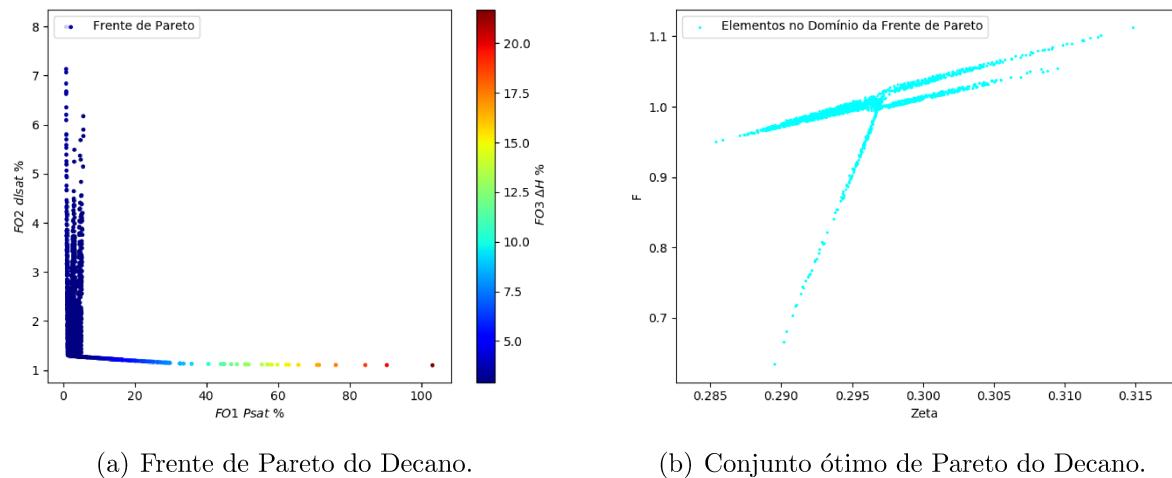
Figura 55 - Conjunto ótimo de Pareto do Ciclopropano.



Fonte: Autor, 2023.

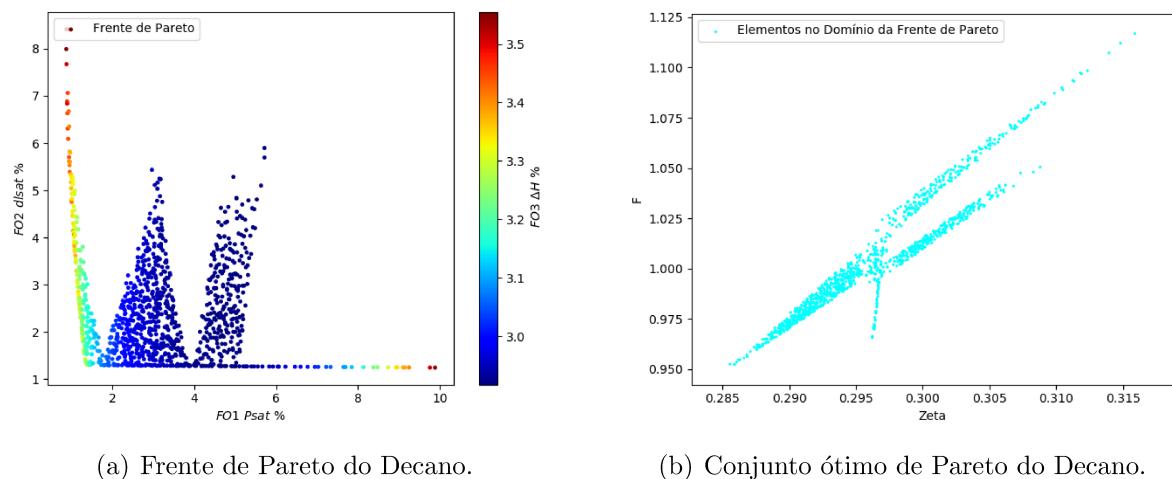
A.12 Decano

Figura 56 - Conjunto ótimo de Pareto do Decano.



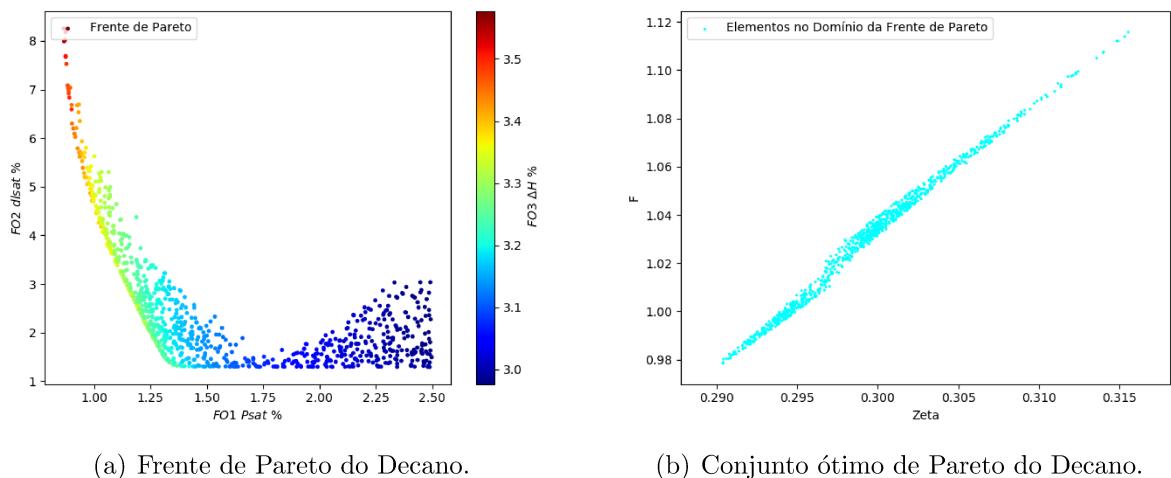
Fonte: Autor, 2023.

Figura 57 - Conjunto ótimo de Pareto do Decano.



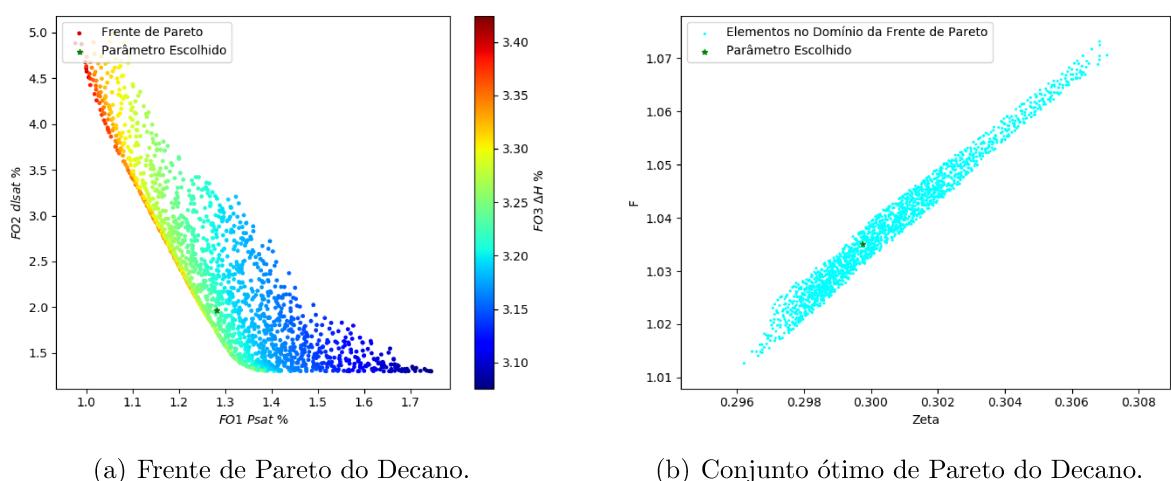
Fonte: Autor, 2023.

Figura 58 - Conjunto ótimo de Pareto do Decano.



Fonte: Autor, 2023.

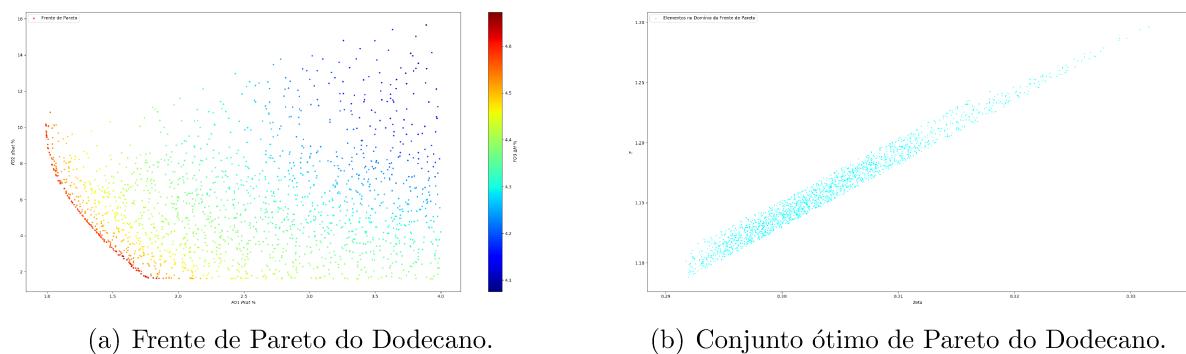
Figura 59 - Conjunto ótimo de Pareto do Decano.



Fonte: Autor, 2023.

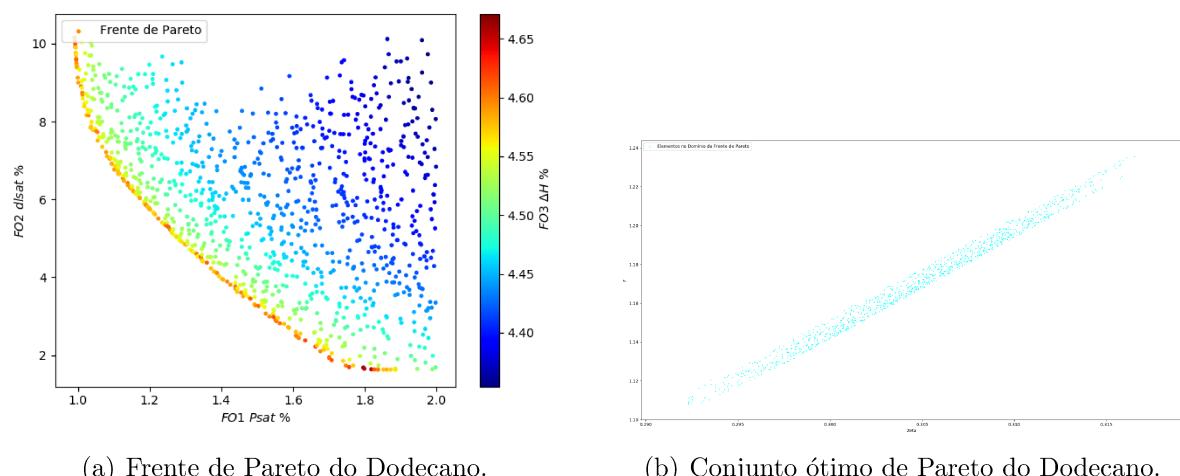
A.13 Dodecano

Figura 60 - Conjunto ótimo de Pareto do Dodecano.



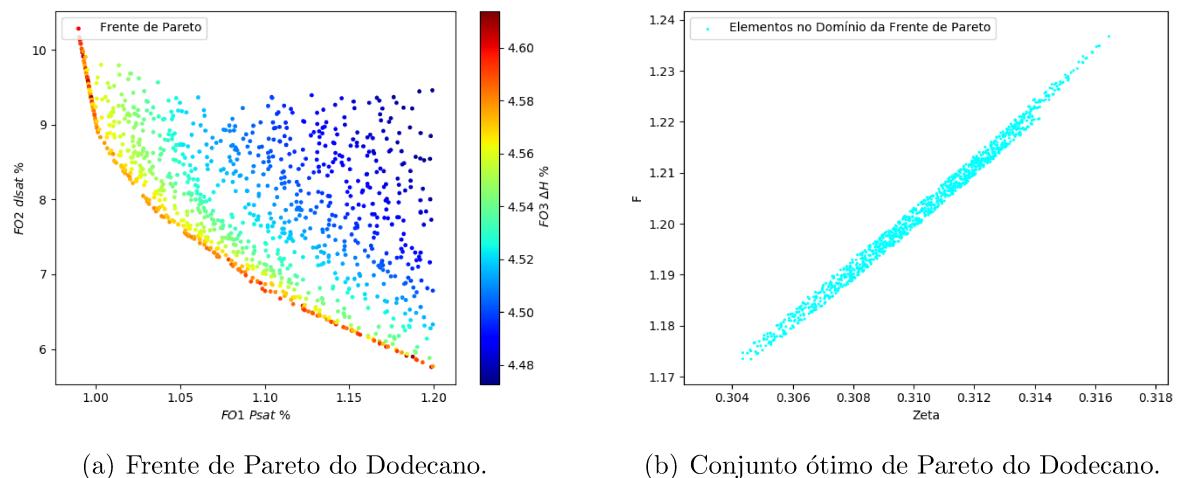
Fonte: Autor, 2023.

Figura 61 - Conjunto ótimo de Pareto do Dodecano.



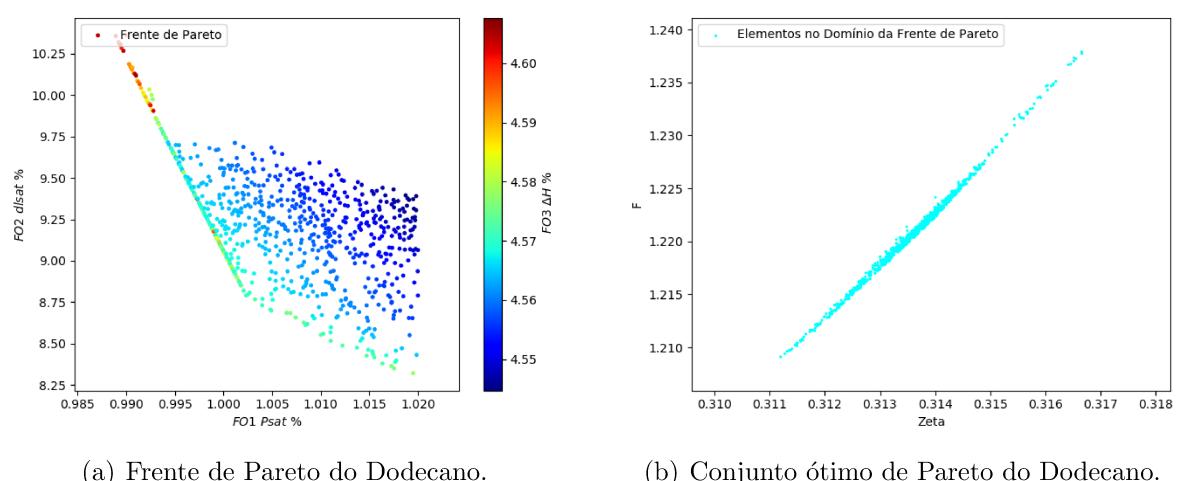
Fonte: Autor, 2023.

Figura 62 - Conjunto ótimo de Pareto do Dodecano.



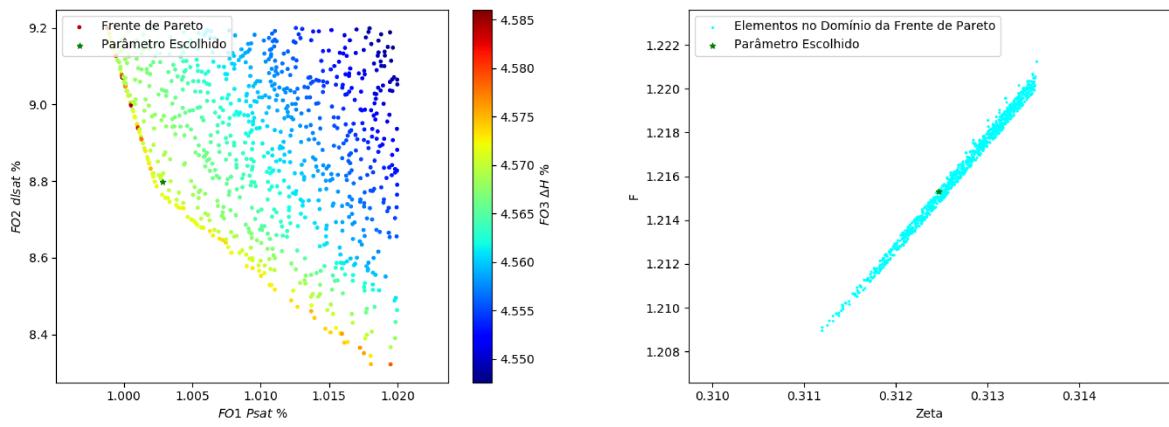
Fonte: Autor, 2023.

Figura 63 - Conjunto ótimo de Pareto do Dodecano.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 64 - Conjunto ótimo de Pareto do Dodecano.



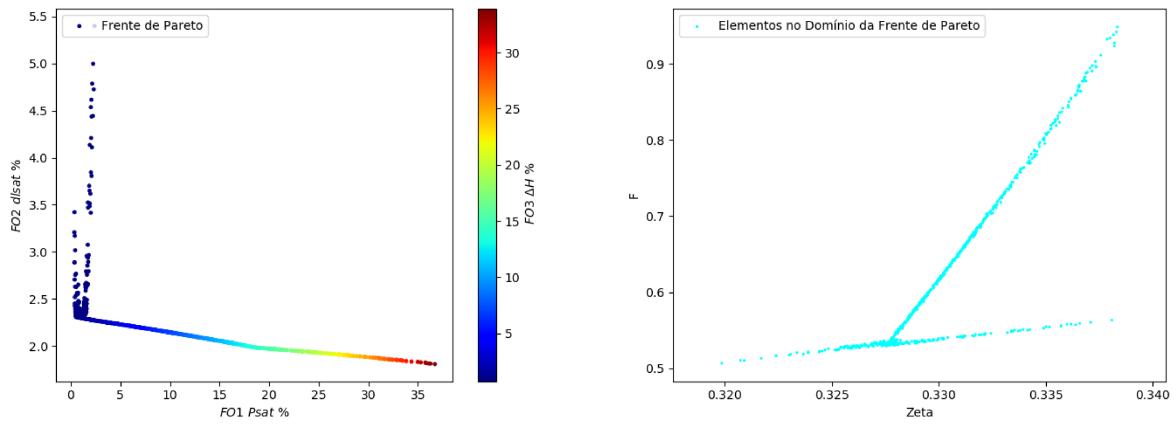
(a) Frente de Pareto do Dodecano.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Dodecano.

Fonte: Autor, 2023.

A.14 Flúor

Figura 65 - Conjunto ótimo de Pareto do Flúor.

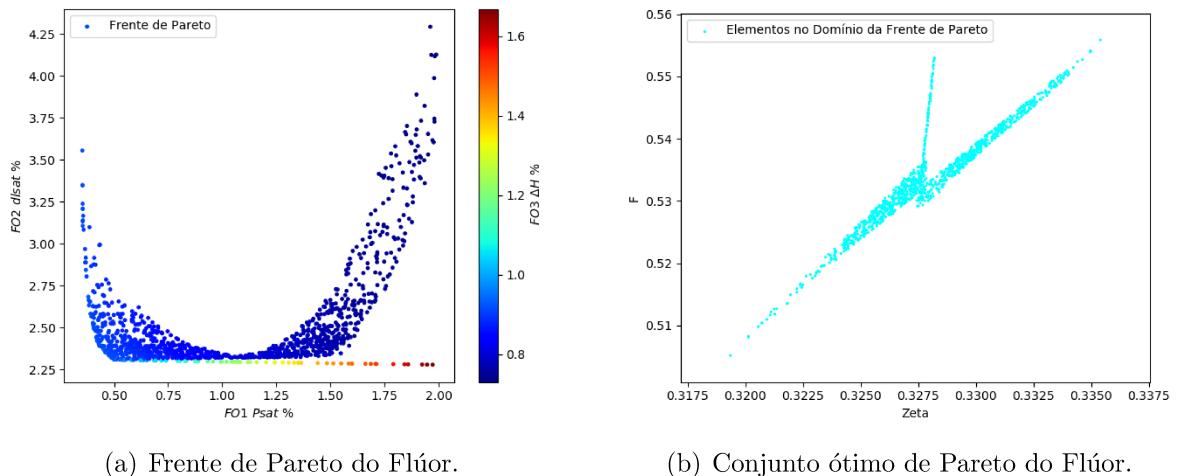


(a) Frente de Pareto do Flúor.

(b) Conjunto ótimo de Pareto do Flúor.

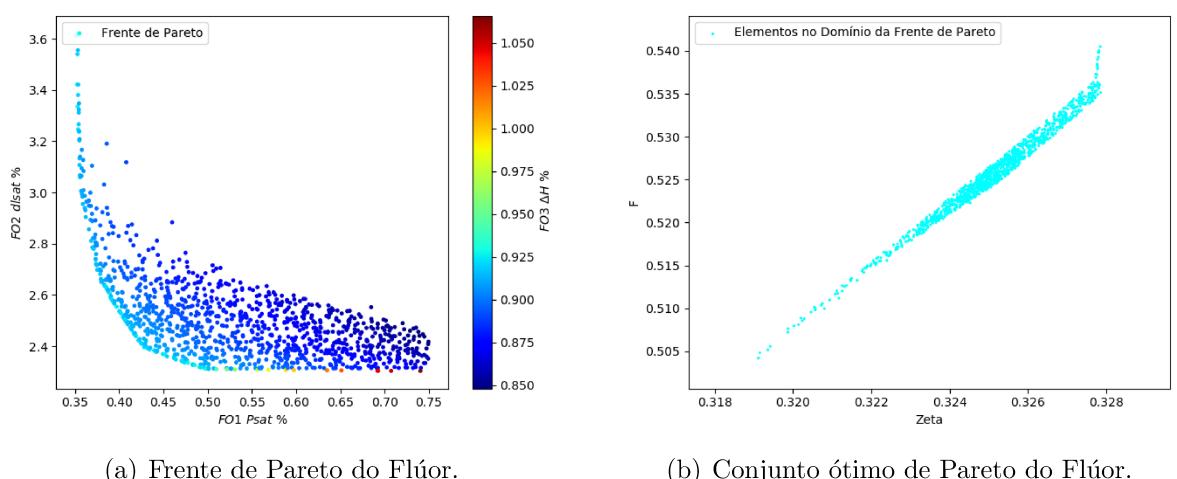
Fonte: Autor, 2023.

Figura 66 - Conjunto ótimo de Pareto do Flúor.



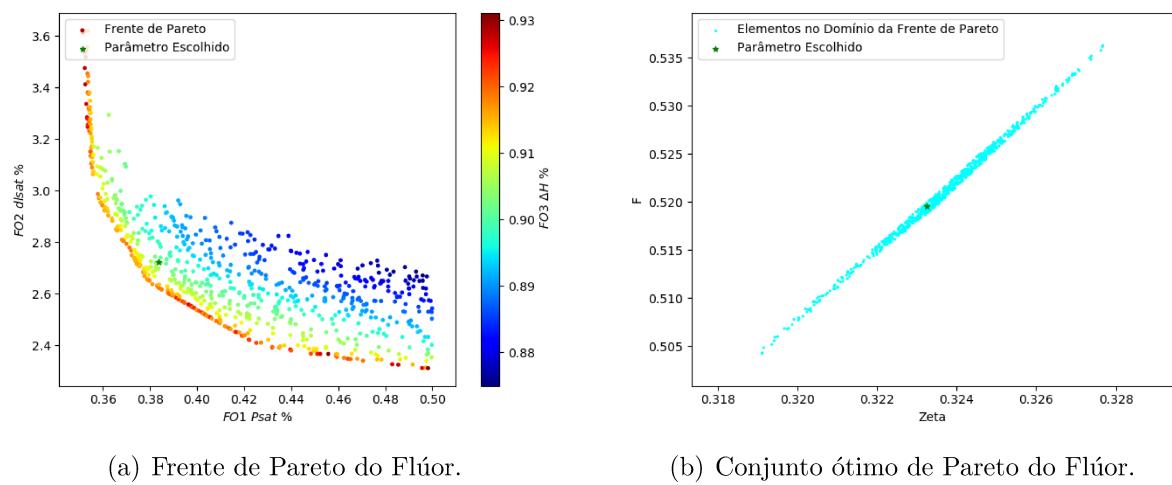
Fonte: Autor, 2023.

Figura 67 - Conjunto ótimo de Pareto do Flúor.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 68 - Conjunto ótimo de Pareto do Flúor.



Fonte: Autor, 2023.