



EQUAÇÕES DE ESTADO

RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS UTILIZANDO O MS-EXCEL 2013

NATHAN SOMBRA EVANGELISTA

FEVEREIRO, 2015



RESUMO

Este tutorial tem por objetivo apresentar o uso do Microsoft Excel 2013[®] como ferramenta auxiliar na resolução de problemas envolvendo equações de estado comumente abordadas em cursos de graduação em Engenharia Química. Neste material, é apresentado somente o suplemento “Solver”, disponível no ambiente da planilha eletrônica, não sendo mostradas as resoluções de problemas por meio de códigos desenvolvidos na linguagem de programação “*Visual Basic for Applications*” (VBA). No primeiro capítulo, é apresentada uma introdução teórica sobre equações de estado. O leitor que já esteja familiarizado com o assunto, pode iniciar a leitura do Capítulo 2, onde alguns problemas extraídos de livros-texto são resolvidos usando a ferramenta apresentada.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – EQUAÇÕES DE ESTADO	3
1.1 Expansões do Virial	3
1.1.1 Aplicações para misturas	4
1.2 Equações de Estado Cúbicas	5
1.2.1 Van der Waals (vdW – 1873)	5
1.2.2 Redlich-Kwong (RK – 1949)	7
1.2.3 Soave-Redlich-Kwong (SRK – 1972)	8
1.2.4 Peng-Robinson (PR-1976)	9
1.2.5 Aplicações para misturas	10
REFERÊNCIAS	11
CAPÍTULO 2 – SUPLEMENTOS DO EXCEL	12
2.1 O Solver	12
2.1.1 Instalação	12
2.1.2 Fundamentação	13
2.2 Aplicações	15
2.2.1 Exercício 1	15
2.2.2 Exercício 2	19
2.2.3 Exercício 3	27
REFERÊNCIAS	31

CAPÍTULO 1 – EQUAÇÕES DE ESTADO

Equações de estado são equações matemáticas que relacionam variáveis intensivas utilizadas para descrever o estado termodinâmico das substâncias. Exemplos dessas variáveis incluem a pressão (P), a temperatura (T), o volume molar do fluido (\bar{V}), e suas propriedades molares (ou específicas): energia interna (\bar{U}), entalpia (\bar{H}), entropia (\bar{S}), energia livre de Helmholtz (\bar{A}), energia livre de Gibbs (\bar{G}), etc. Como a pressão, a temperatura e o volume molar do fluido são propriedades intensivas facilmente mensuráveis, as equações de estado são normalmente expressas como funções da forma $G(P, V, T) = 0$.

A finalidade primária das equações de estado é possibilitar a descrição do comportamento volumétrico de fluidos não-ideais. Uma vez conhecidos os valores de volume molar e de fator de compressibilidade do fluido, torna-se possível realizar cálculos envolvendo o equilíbrio ocorrente entre múltiplas fases, tanto para componentes puros como para misturas. A utilidade de realização desses cálculos reside no fato que, sem o conhecimento das composições das fases em equilíbrio, torna-se impossível projetar os equipamentos nos quais ocorrem (ou nos quais supõe-se que ocorrem) os referidos equilíbrio de fases (p.ex.: colunas de destilação, colunas de absorção, colunas de esgotamento, equipamentos de extração líquida, etc.).

1.1 Expansões do Virial

As expansões do Virial foram propostas por Heiker-Kamerlingh no início do século XX (WISNIAK, 2003). Diferentemente de outras equações de estado propostas para descrever o comportamento volumétrico dos fluidos, as expansões do Virial possuem forte base teórica, podendo seus coeficientes serem calculados a partir de princípios da mecânica estatística (KORETSKY, 2013). As expansões do virial somente podem ser utilizadas para descrever o comportamento volumétrico de gases. O equacionamento a ser utilizado é apresentado como segue:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \left[1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \frac{D(T)}{\bar{V}^3} + \dots \right] \quad (1)$$

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = [1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \dots] \quad (2)$$

Onde Z denota o fator de compressibilidade; P , T e \bar{V} denotam pressão, temperatura e volume molar do gás; R é a constante universal dos gases; $B(T)$ e $B'(T)$ são os segundos coeficientes do virial; $C(T)$ e $C'(T)$ são os terceiros coeficientes do virial; $D(T)$ e $D'(T)$ são os quartos coeficientes do virial. Note que esses coeficientes são funções da temperatura para cada fluido. É possível obter relações entre os valores dos coeficientes das equações anteriores. Para deduzi-las, pode-se aplicar a definição de fator de compressibilidade na Equação (1) e isolar a variável P . A aplicação da expressão para P na Equação (2) permite com que essa se transforme em uma expansão em \bar{V} . Finalmente, pode-se comparar termo a termo a expansão (1) com a expansão obtida na etapa anterior (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005).

Os coeficientes do virial incorporam as interações que ocorrem entre as moléculas do gás: o segundo, o terceiro e o quarto coeficientes surgem em função das interações que ocorrem entre pares, trios e quartetos de moléculas, respectivamente. Uma vez que as interações entre pares e trios de moléculas são muito mais frequentes dos que as que ocorrem entre quartetos, quintetos, sextetos (etc.) de moléculas, é prática comum truncar a equação no segundo ou no terceiro coeficiente sem que haja prejuízos significativos no cálculo do fator de compressibilidade. Quando é desejado aplicar uma das expansões do virial e o valor do coeficiente não é conhecido a uma determinada temperatura, pode-se proceder de duas formas: a primeira consiste em regredir os seus valores a partir de dados experimentais PVT do referido gás; a segunda consiste em aplicar alguma correlação (a exemplo das propostas por Pitzer) ou modelo termodinâmico para estima-lo. A apresentação destes modelos de estimativa foge do escopo deste tutorial mas podem ser acessadas na literatura¹.

1.1.1 Aplicações para misturas

Para que as expansões do Virial possam ser aplicadas para misturas de gases, deve-se calcular os coeficientes da equação para as misturas. Para tal, deve-se utilizar uma regra de mistura específica, tal qual a ilustrada a seguir:

$$B_{MIX} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j B_{ij} \quad (3)$$

$$C_{MIX} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} y_i y_j y_k C_{ijk} \quad (4)$$

¹ POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS. 5th. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

Onde y denota a fração molar da fase vapor; NC é o número total de componentes da mistura; os subscritos i, j e k denotam os componentes que compõem a mistura. Note que a aplicação da regra de mistura se inicia com a obtenção dos valores para os parâmetros B_{ij} e C_{ijk} para os corpos em interação. O cálculo desses parâmetros não é trivial, uma vez que eles são geralmente determinados a partir de princípios da mecânica estatística e dependem da incorporação do par/trio de corpos na função do potencial intermolecular a partir do qual os parâmetros são derivados². É importante ressaltar que $B_{ij} = B_{ji}$ e que $C_{ijk} = C_{ikj} = C_{jik} = C_{jki} = C_{kij} = C_{kji}$. Portanto, para um sistema binário, as regras de misturas fornecem:

$$B_{MIX} = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (5)$$

$$C_{MIX} = y_1^2 C_{111} + 3y_1^2 y_2 C_{112} + 3y_1 y_2^2 C_{122} + y_2^2 C_{222} \quad (6)$$

1.2 Equações de Estado Cúbicas

São as equações mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005). Tais equações são assim chamadas porque geram expansões cúbicas em volume (ou em fator de compressibilidade) quando expressas na forma $G(P, V, T) = 0$. Embora existam centenas de equações deste tipo, somente quatro equações (comumente abordadas em livros-texto de cursos de termodinâmica para graduação) serão apresentadas.

1.2.1 Van der Waals (vdW – 1873)

Esta equação foi proposta por van der Waals em sua celebrada tese de doutorado: “The Continuity of Liquid and Gaseous States”. Embora não possua aplicações reais, a importância histórica desta equação é inegável. A forma geral dessa equação originou uma grande quantidade de equações de estado que hoje são aplicadas a nível industrial. Após o trabalho de van der Waals, surgiu um dos mais desafiadores paradigmas da termodinâmica: desenvolver uma equação de estado simples e capaz de representar com exatidão o comportamento volumétrico de todos os (ou de grande parte dos) fluidos existentes (VALDERRAMA, 2003).

² Informações mais detalhadas podem ser vistas em POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O’CONNEL, J. P. THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS. 5th. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

Em comparação com a Equação de Estado do Gás Ideal, a equação de van der Waals passou a incluir dois termos para o cálculo da pressão de um determinado gás: um para computar as forças repulsivas (no qual o volume ocupado pelas próprias moléculas passou a ser considerado) e outro para computar as forças atrativas, conforme apresentado nas Equações (7) e (8).

$$P = P^{ATT} + P^{REP} \quad (7)$$

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{(\bar{V})^2} \quad (8)$$

Onde P , T e \bar{V} denotam pressão, temperatura e volume molar do fluido; R é a constante universal dos gases; os termos a e b são constantes e estão respectivamente relacionadas às forças atrativas que ocorrem entre as moléculas do fluido e ao volume ocupado pelas moléculas. Os valores das constantes a e b podem ser obtidos a partir de regressões de dados experimentais PVT para um fluido específico ou podem ser estimados sabendo que o ponto crítico é um ponto de inflexão. Portanto, da definição de ponto de inflexão, pode-se aplicar que:

$$\left(\frac{d^2P_c}{dV_c^2}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{dP_c}{dV_c}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (9)$$

Desta forma, substituindo-se pressão por pressão crítica ($P = P_c$), temperatura por temperatura crítica ($T = T_c$) e volume por volume crítico ($V = V_c$) na Equação (8), pode-se obter que:

$$a = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (10)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (11)$$

Uma limitação existente da equação de van der Waals é que ela prediz um fator de compressibilidade crítico constante (Z_c) para todas as moléculas ($Z_c = 3/8$). Uma vez que cada substância possui os seus próprios valores de propriedades críticas (pressão, temperatura e volume), elas também possuem seus próprios valores de fator de compressibilidade crítico, o que atesta a inconsistência desse valor (SANDLER, 1999).

1.2.2 Redlich-Kwong (RK – 1949)

Esta equação possui a forma geral da Equação de van der Waals. A título de curiosidade, no trabalho original de Redlich e Kwong, não foi analisada uma única aplicação da equação proposta para líquidos; isto é, eles somente estavam interessados em propor uma nova equação para representar o comportamento volumétrico de sistemas gasosos (VALDERRAMA, 2003). O equacionamento da equação RK é apresentado a seguir:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a \alpha(T)}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \quad (12)$$

$$\alpha(T) = \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (13)$$

Onde P , T e \bar{V} denotam pressão, temperatura e volume molar do fluido; R é a constante universal dos gases; a função $\alpha(T)$ inclui a influência da temperatura nas forças atrativas que ocorrem entre as moléculas do fluido, o que foi um avanço em relação à equação de van der Waals. Similarmente ao que já foi apresentado, os termos a e b são constantes para cada fluido e seus valores podem ser obtidos a partir de regressões de dados experimentais PVT de um fluido específico ou podem ser estimados a partir da aplicação definição de ponto crítico [Equação (9)]. Os resultados são apresentados a seguir:

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad (14)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (15)$$

Onde P_c , T_c e V_c denotam a pressão crítica, a temperatura crítica e o volume crítico da substância, respectivamente; R é a constante universal dos gases. Assim como a equação de van der Waals esta equação possui a limitação relacionada à predição de um fator de compressibilidade crítico (Z_c) constante para todas as substâncias: $Z_c = 1/3$. Conforme anteriormente mencionado, isto é inconsistente. O grande trunfo da equação de Redlich-Kwong foi o de “reviver a essência” da equação de van der Waals, já que essa foi proposta muitos anos após aquela. Nos dias atuais, estima-se que haja pelo menos 150 equações de estado cúbicas diretamente derivadas a partir da equação RK (VALDERRAMA, 2003).

1.2.3 Soave-Redlich-Kwong (SRK – 1972)

Soave modificou a equação original de Redlich-Kwong para incluir um terceiro parâmetro característico da molécula no termo atrativo: o fator acêntrico (ω). Na época em que foi proposta, a equação SRK tornou-se rapidamente popular e passou a ser aplicada na indústria petrolífera, uma vez que os coeficientes da função do fator acêntrico [Equação (18)] foram obtidos a partir de dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos (VALDERRAMA, 2003). O equacionamento proposto por Soave é resumido a seguir:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a \alpha(T_r, \omega)}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \quad (16)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + f(\omega)(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (17)$$

$$f(\omega) = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (18)$$

Onde P , T e \bar{V} denotam pressão, temperatura e volume molar do fluido; T_r é a temperatura reduzida do fluido; R é a constante universal dos gases; a função $\alpha(T_r, \omega)$ inclui a influência de propriedades características da substância (T_c e ω) nas forças atrativas existente entre as moléculas, o que foi um avanço em relação à equação de Redlich-Kwong. Similarmente ao que já foi apresentado, os termos a e b são constantes para cada fluido e podem ter seus valores obtidos a partir de regressões de dados experimentais PVT do referido gás ou estimados a partir da definição de ponto crítico [Equação (9)], cujos resultados são apresentados a seguir:

$$a = 0,42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (19)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (20)$$

Essa equação também prediz um valor constante para o fator de compressibilidade de todas as moléculas: $Z_c = 1/3$. Conforme anteriormente mencionado, isto é inconsistente. A equação SRK encontra aplicações até os dias de hoje, sendo muito utilizada para simular e otimizar processos nos quais cálculos de equilíbrio líquido-vapor, sobretudo aqueles envolvendo hidrocarbonetos, são requeridos. Isto demonstra sua importância para a indústria petrolífera (VALDERRAMA, 2003)

1.2.4 Peng-Robinson (PR-1976)

Esta equação foi proposta pouco tempo após a publicação do trabalho de Soave. Peng e Robinson modificaram a equação SRK para incluir uma nova influência do volume molar do fluido na parcela relativa às forças atrativas. Adicionalmente, esses autores modificaram os coeficientes da função do fator acêntrico. Essas mudanças possibilitaram a melhor representação de dados de equilíbrio líquido-vapor de diversas misturas, o que justifica sua ampla aceitação na época (VALDERRAMA, 2003).

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a \alpha(T_r, \omega)}{\bar{V}(\bar{V}+b)+b(\bar{V}-b)} \quad (21)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + f(\omega)(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (22)$$

$$f(\omega) = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (23)$$

Onde P , T e \bar{V} denotam pressão, temperatura e volume molar do fluido; T_r é a temperatura reduzida do fluido; R é a constante universal dos gases; a função $\alpha(T_r, \omega)$ é similar à apresentada por Soave (SRK), sendo a diferença entre elas somente os valores dos coeficientes da função de fator acêntrico [Equação (23)]. Similarmente ao que já foi apresentado, os termos a e b são constantes para cada fluido e podem ter seus valores obtidos a partir de regressões de dados experimentais PVT ou estimados a partir da definição de ponto crítico [Equação (9)]. Os resultados são apresentados a seguir:

$$a = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (24)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (25)$$

A equação de Peng-Robinson também prediz um valor constante para o fator de compressibilidade de todas as moléculas: $Z_c = 0,3074$. Conforme anteriormente mencionado, isto é inconsistente. Assim como a equação SRK, a equação PR ainda é utilizada para simular e otimizar processos nos quais cálculos de propriedades termodinâmicas e de equilíbrio líquido-vapor são requeridos. Após a proposição de Peng e Robinson, posteriores avanços em termos equações de estado cúbicas surgiram e continuam a surgir até os dias atuais. Basicamente, as equações de estado posteriores modificaram as equações SRK e PR em três aspectos: 1) na forma da função $\alpha(T_r, \omega)$;

2) na influência do volume molar nos termos atrativo da pressão, o que originou o conceito de translação de volumes; 3) na inclusão um terceiro parâmetro na equação, de forma a contornar a limitação relacionada ao cálculo do fator de compressibilidade crítico constante e universal (VALDERRAMA, 2003).

1.2.5 Aplicações para misturas

Dentre as vantagens existentes ao realizar cálculos com equações de estado cúbicas, destaca-se o fato de elas serem facilmente aplicáveis para misturas multicomponentes. Para tal, deve-se utilizar uma regra de mistura, a exemplo das regras quadráticas³:

$$\theta_{MIX} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j \theta_{ij} \quad (26)$$

$$\theta_{ij} = \sqrt{\theta_i \theta_j} (1 - k_{ij}) \quad (27)$$

$$\theta_i = [a \alpha(T_r, \omega)]_i \quad (28)$$

$$b_{MIX} = \sum_{j=1}^{NC} x_j b_j \quad (29)$$

Onde x denota a fração molar (fase líquida ou vapor); NC é o número total de componentes da mistura; os subscritos i e j denotam os componentes que compõem a mistura. A aplicação da regra de mistura se inicia com o cálculo dos parâmetros θ_i para cada componente da mistura. Ressalta-se que, para a equação de van der Waals, utiliza-se $\theta_i = a_i$; para a equação de Redlich-Kwong, utiliza-se $\theta_i = [a \alpha(T)]_i$; para as outras equações de estado, utiliza-se a expressão da Equação (28). Uma vez calculados os parâmetros θ para os componentes puros, pode-se aplicar a Equação (27) para encontrar os valores de θ para os possíveis pares “ i - j ” ocorrentes na mistura. Nesta equação, surge o parâmetro empírico k_{ij} , cujo valor deve ser obtido a partir da regressão de dados experimentais PVT para as misturas a serem estudadas. Há bancos de dados contendo parâmetros de interação binárias para diversas misturas, os quais podem ser consultados. Na ausência desses valores para as condições do problema, pode-se fazer $k_{ij} = 0$ para todos os pares presentes na mistura. Ressalta-se que, quando “ $i = j$ ”, k_{ij} será sempre igual a zero. Finalmente, após calculado o parâmetro b_{MIX} , pode-se utilizar as equações de estado

³ Outras regras de misturas podem ser vistas em: POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O’CONNEL, J. P. THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS. 5th. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

apresentadas [Equações (8), (12), (16), (21)] da mesma forma que elas seriam aplicadas para substâncias puras.

REFERÊNCIAS

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. **THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS**. 5th. ed. New York: McGraw-Hill, 2001

KORETSKY, M. D. **Engineering and Chemical Thermodynamics**. 2nd. ed. Danvers: Wiley & Sons, 2013.

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

SMITH, J. .; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7th. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2005.

VALDERRAMA, J. O. The State of the Cubic Equations of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 1603–1618, 2003.

WISNIAK, J. Heike Kamerlingh--The Virial Equation of State. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 10, n. September, p. 564–572, 2003.

CAPÍTULO 2 – SUPLEMENTOS DO EXCEL

Em muitos problemas de engenharia é necessário resolver equações implícitas de forma iterativa. A resolução manual de um procedimento iterativo é um processo enfadonho e, nesses casos, sugere-se a utilização de algum recurso adicional. Para estes casos, o Excel disponibiliza ferramentas computacionais, a exemplo da que será apresentada a seguir. Após a apresentação teórica, o uso desta ferramenta é demonstrado na resolução de problemas envolvendo as equações de estado apresentadas no capítulo anterior.

2.1 O Solver

Para a resolução de problemas iterativos, o Excel disponibiliza o suplemento “Solver”, que certamente é bastante poderoso. Essa ferramenta aplica métodos numéricos para a resolução de problemas iterativos, de forma que uma ou mais soluções para um problema possam ser encontradas. A solução retornada pelo “Solver” depende das variáveis de entrada e de restrições impostas pelo usuário. Em cada iteração, o programa aplica um método de tentativa e erro para tentar se aproximar da solução ideal⁴. Ao utilizar esse recurso, o usuário perceberá que equações implícitas, especialmente as mais complicadas, podem apresentar várias soluções. Em outras palavras, apesar do “Solver” retornar uma solução, essa pode não a melhor solução possível de ser obtida. Para ter certeza de que a solução encontrada solucionará o problema da forma desejada, o usuário pode ter de executar o “Solver” mais de uma vez, ajustando os valores iniciais em cada uma dessas tentativas.

2.1.1 Instalação

O “Solver” tem de ser habilitado para que o usuário possa acessá-lo na aba “Dados”, a qual está presente no ambiente da planilha eletrônica do Excel. Para tal, o seguinte procedimento pode ser seguido:

⁴ É importante ressaltar que a determinação da melhor solução para um problema depende da experiência do usuário, isto é, do seu conhecimento relativo fenômeno que está sendo analisado.

Passo 1: Clique na guia “Arquivo”.

Passo 2: Clique em “Opções” e, em seguida, na categoria “Suplementos”.

Passo 3: Próximo ao final da caixa de diálogo “Opções do Excel”, verifique se a opção “Suplementos do Excel” está selecionada na caixa “Gerenciar” e clique em “Ir”.

Passo 4: Na caixa de diálogos “Suplementos”, marque a caixa de seleção do “Solver”. Em seguida, clique em “OK”.

Passo 5: Caso o Excel exiba uma mensagem declarando que não pode executar esse suplemento e solicitar que você o instale, clique em “Sim”.

Uma vez instalada essa ferramenta, ela estará disponível no final da aba “Dados”, especificamente na subseção “Análise”, tal qual ilustrado a seguir:



FIGURA 1 - O BOTÃO DE COMANDO DO “SOLVER”.

2.1.2 Fundamentação

Quando o usuário clica no botão de comando do “Solver”, a seguinte caixa de diálogo aparece:

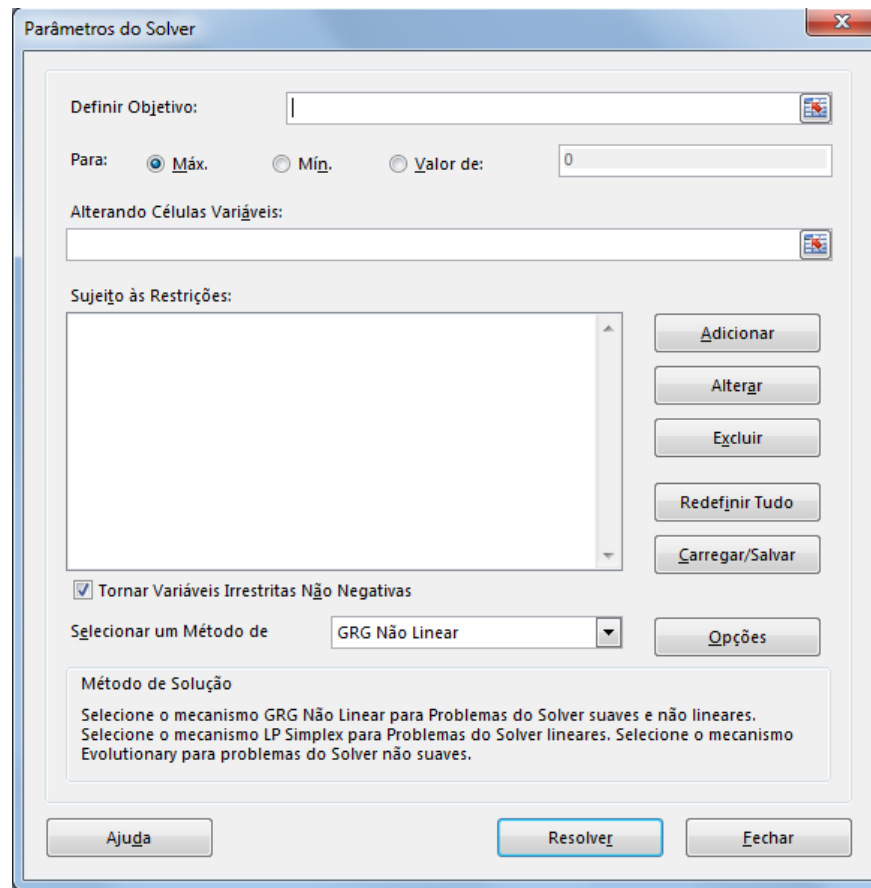


FIGURA 2 - CAIXA DE DIÁLOGO DO “SOLVER”.

Para resolver um problema, os seguintes itens devem ser definidos:

- **Definir Objetivo:** permite definir a célula-alvo da planilha cujo valor deve ser maximizado, minimizado ou cujo conteúdo deve atingir um valor particular. Note que esta célula deve conter uma fórmula (que, como será apresentado, corresponde à fórmula da função objetivo).
- **Alternando Células Variáveis:** permite escolher as células da planilha cujos valores devem ser ajustados até que a resposta seja encontrada.
- **Sujeito às restrições:** permite inserir restrições a serem impostas sobre os valores em mudanças nas células variáveis e/ou na célula objetivo.

Além dessas opções o usuário pode escolher qual o método numérico será utilizado na resolução. A escolha do método numérico depende da experiência do usuário para os diferentes tipos de problemas. Outra série de opções surge quando o usuário clica no botão “Opções” na janela “Parâmetros do Solver” (Figura 2), o qual apresentará uma caixa de diálogo contendo as opções do método escolhido: precisão, tolerância, tempo

máximo de execução, número máximo de iterações, etc. Uma vez que esses parâmetros tenham sido definidos e que o “Solver” tenha encontrado uma solução, uma janela aparecerá permitindo com que o usuário opte por manter a solução encontrada ou restaure os valores originais da planilha, tal qual ilustrado a seguir:

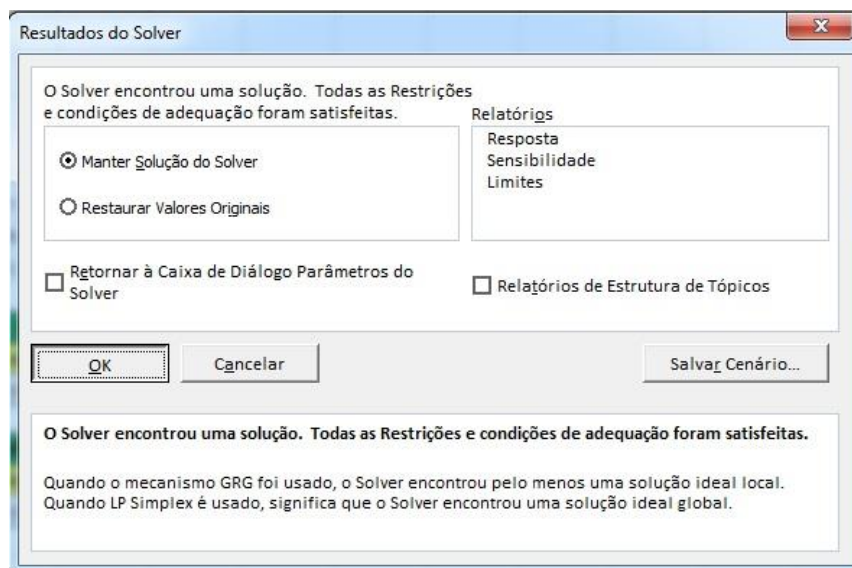


FIGURA 3 - CAIXA DE DIÁLOGO - RESULTADOS

Caso o usuário opte para que a solução encontrada seja mantida, o Excel modificará os valores das células da planilha que contêm a função objetivo e as variáveis escolhidas como alteráveis. Para melhorar o entendimento desta ferramenta, siga para os exercícios.

2.2 Aplicações

2.2.1 Exercício 1⁵

Valores divulgados para os coeficientes do tipo virial para o Isopropanol a 200°C são: $B = -388 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $C = -26000 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$. Calcule o volume molar e o fator de compressibilidade para o vapor de isopropanol a 200°C e 10 bar, através:

⁵ Extraído de SMITH, J. .; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 7th. ed. McGraw-Hill, 2005.

- a) Da expansão do Virial (em volume) truncada no segundo termo.
 b) Da expansão do Virial (em volume) truncada no terceiro termo.

RESOLUÇÃO:

- a) A Equação (1) truncada no segundo termo pode ser rearranjada aplicando-se a definição de fator de compressibilidade. Veja:

$$\bar{V} = \frac{RT}{P} \left[1 + \frac{B}{\bar{V}} \right] \quad (30)$$

A resolução deste problema consiste em encontrar um valor de volume molar (\bar{V}) do isopropanol, dado o valor do segundo coeficiente do virial calculado para esse gás na temperatura do problema. Para tal, a ferramenta “Solver” será utilizada para minimizar a função objetivo “F” da Equação (31).

$$F = \bar{V} - \frac{RT}{P} \left[1 + \frac{B}{\bar{V}} \right] \quad (31)$$

Perceba que queremos encontrar um valor para \bar{V} de forma a tornar o valor da função objetivo o mais próximo possível de zero. A seguinte planilha eletrônica foi criada:

	A	B	C
1	Dados (Isopropanol)		
2	Grandeza	Variável	Valor
3	Temperatura [K]	<i>T</i>	473,15
4	B [cm³/mol]	<i>B</i>	-388
5	C [cm⁶/mol²]	<i>C</i>	-26000
6	Constante dos gases [cm³bar/molK]	<i>R</i>	83,14
7	Pressão [bar]	<i>P</i>	10
8			
9	Cálculos		
10	Volume Molar [cm³/mol]	\bar{V}	
11	Função Objetivo	F	
12	Fator de Comp.	Z	

FIGURA 4 - EXERCÍCIO 1 - ITEM A) - SOLUÇÃO - PARTE 1

Na célula “C11” foi inserida a fórmula equivalente à Equação (31). Para a configuração da planilha ilustrada acima, tem-se: C11 = C10-(C6*C3/C7)*(1+C4/C10). Para que o “Solver” possa ser utilizado, é necessário

inserir um chute inicial para o volume molar do gás. Uma boa estimativa inicial pode ser obtida considerando a hipótese do gás em questão apresentar comportamento ideal. Isto é: $C10 = (C6 \cdot C3) / C7$. Para os dados em questão, foram obtidos os seguintes valores de chute inicial e calculados para a função objetivo:

9	Cálculos		
10	Volume Molar [cm³/mol]	\bar{V}	3933,77
11	Função Objetivo	F	3,88E+02
12	Fator de Comp.	Z	1,000

FIGURA 5 - EXERCÍCIO 1 - ITEM A) - SOLUÇÃO - PARTE 2

Finalmente, utilizou-se o “Solver”, conforme ilustrado na Figura 6:

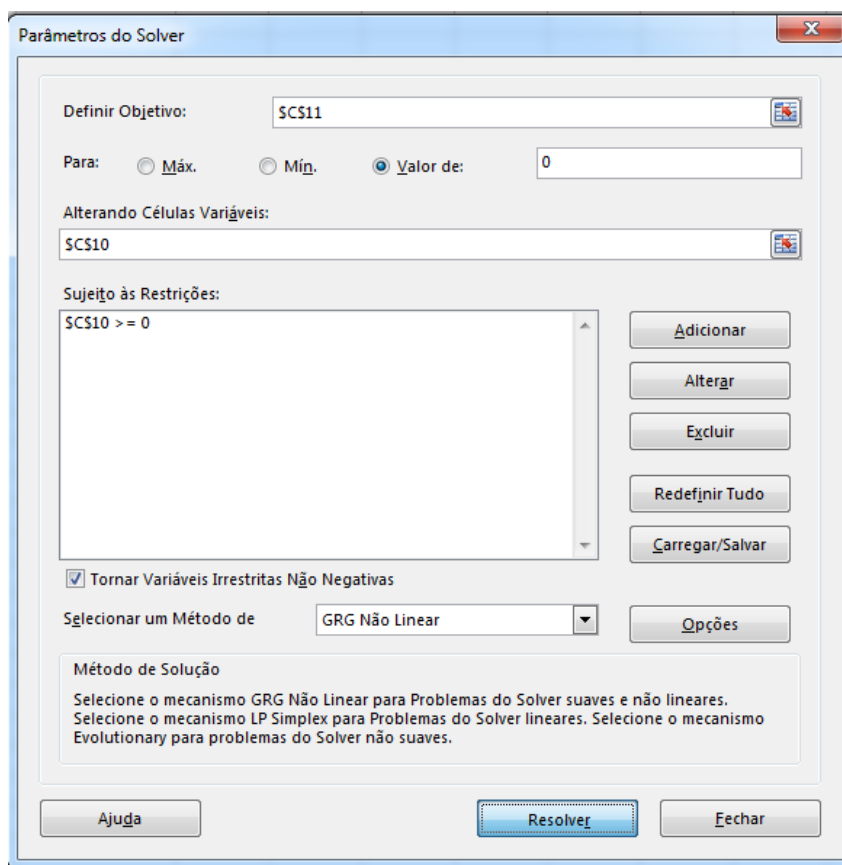


FIGURA 6 - EXERCÍCIO 1 - ITEM A) - SOLUÇÃO - PARTE 3

Perceba que foi inserida a restrição $\$C\$10 \geq 0$, de forma que somente volumes positivos pudessem ser obtidos. Uma vez terminado o procedimento de cálculos, optou-se por manter a solução obtida do “Solver”, conforme ilustrado na Figura 7.

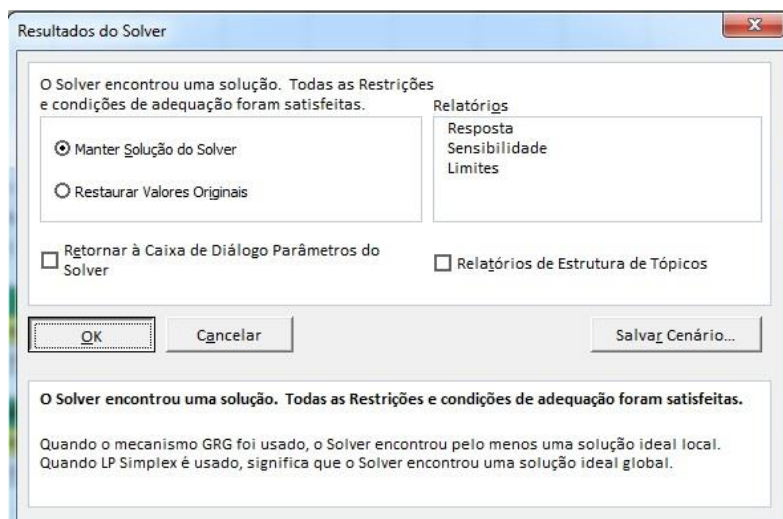


FIGURA 7 - EXERCÍCIO 1 - ITEM A) - SOLUÇÃO - PARTE 4

Os resultados finais obtidos são ilustrados na Figura 8.

9	Cálculos		
10	Volume Molar [cm³/mol]	\bar{V}	3497,35
11	Função Objetivo	F	-4,25E-07
12	Fator de Comp.	Z	0,889

FIGURA 8 - EXERCÍCIO 1 - ITEM A) - SOLUÇÃO - PARTE 5

Perceba que, para o valor de volume molar calculado pelo “Solver”, o valor da função objetivo ($F = 4,25 \times 10^{-7}$) é aproximadamente 0 e está dentro da faixa de tolerância admitida para a convergência para o método de minimização utilizado (tolerância $\leq 0,00001$). É importante também ressaltar que a Equação (30) poderia ter sido resolvida analiticamente. No entanto, optou-se por utilizar o “Solver” como forma de ilustração do seu uso.

RESOLUÇÃO:

- b) A Equação (1) truncada no terceiro termo pode ser rearranjada aplicando-se a definição de fator de compressibilidade. Veja:

$$\bar{V} = \frac{RT}{P} \left[1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{(\bar{V})^2} \right] \quad (32)$$

A resolução deste item é muito similar à do item a), sendo a única diferença a função objetivo a ser minimizada. Agora, utilizaremos o “Solver” pra minimizar a função objetivo da Equação (33):

$$F = \bar{V} - \frac{RT}{P} \left[1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{(\bar{V})^2} \right] \quad (33)$$

Foi utilizada a mesma planilha do caso anterior. Na célula “C11”, foi inserida a nova função objetivo: C11 = C10-(C6*C3/C7)*(1+(C4/C10)+(C5/C10^2)). O valor inicial obtido para a função objetivo foi de $F = 3,95 \times 10^2$. Portanto, o “Solver” foi utilizado para tornar esse valor o mais próximo possível de 0, exatamente conforme ilustrado anteriormente na Figura 6. Mantendo-se a solução calculada da minimização, os seguintes resultados foram obtidos:

9	Cálculos		
10	Volume Molar [cm³/mol]	\bar{V}	3487,74
11	Função Objetivo	F	-7,48E-07
12	Fator de Comp.	Z	0,887

FIGURA 9 - EXERCÍCIO 1 - ITEM B) - SOLUÇÃO

Novamente, perceba que, para o valor de volume molar calculado pelo “Solver”, a função objetivo assume um valor muito próximo de zero ($F = -7,48 \times 10^{-7}$). É importante ressaltar também que, neste caso, não houve uma diferença significativa nos valores de volume molar do gás utilizando a equação do virial truncada no segundo ou no terceiro termo. Isto nem sempre acontece.

2.2.2 Exercício 2⁶

Calcule o volume ocupado por 50 kg de propano a 35 bar e 50°C, usando as seguintes equações de estado cúbicas:

- Van der Waals
- Redlich-Kwong
- Soave-Redlich-Kwong
- Peng-Robinson

Dados adicionais: para o propano, utilize $T_c = 370,0$ K, $P_c = 42,44$ bar, $\omega = 0,152$ e $MM = 44,096$ g/mol.

⁶ Adaptado de KORETSKY, M. D. Engineering and Chemical Thermodynamics. 2nd. ed. Danvers: Wiley & Sons, 2013.

RESOLUÇÃO:

O primeiro passo a ser tomado na resolução deste problema consiste em saber qual o estado físico do propano nas condições de pressão e de temperatura fornecidas. Isto porque as equações de estado cúbicas retornam três raízes de volume molar, sendo o menor valor correspondente ao da fase líquida e o maior correspondente ao da fase vapor. Portanto, o chute inicial de volume molar a ser adotado para a realização do cálculo iterativo depende diretamente do estado físico em que a substância se encontra: para gases, sugere-se utilizar o valor de volume molar do gás ideal nas condições de temperatura e de pressão do problema; para líquidos sugere-se utilizar o valor do volume ocupado pelas próprias moléculas de líquido (parâmetro b). Perceba que esta etapa também deveria ser realizada no problema anterior. No entanto, como as expansões do Virial só podem ser aplicadas para gases, tal procedimento não foi realizado. Para descobrir o estado físico do fluido, é preciso calcular sua pressão de vapor na temperatura do problema. Caso a pressão a que o fluido está submetido seja superior à pressão de vapor, o fluido encontra-se no estado líquido; caso contrário, o fluido encontra-se no estado gasoso. Utilizando a equação de Antoine⁷ para estimar a pressão de vapor do propano à $T = 323,15$ K, encontrou-se que $P^{sat} = 17,16$ bar. Portanto, nas condições do problema, o propano encontra-se no estado gasoso. Agora, podemos utilizar o “Solver” de forma a minimizar uma função objetivo obtida a partir de cada equação de estado a ser utilizada.

a) Rearranjando a Equação (8) para obtermos uma função implícita em volume molar, temos:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{(\bar{V})^2} \quad (8)$$

$$\bar{V} = \frac{RT}{\left[P + \frac{a}{(\bar{V})^2}\right]} + b \quad (34)$$

Portanto, a função Objetivo “F” a ser minimizada pelo “Solver” pode ser obtida:

$$F = \bar{V} - \frac{RT}{\left[P + \frac{a}{(\bar{V})^2}\right]} - b \quad (35)$$

Para resolver este problema, foi utilizada a planilha ilustrada na figura a seguir.

⁷ A forma da equação de Antoine bem como os valores dos coeficientes foram obtidos do *NIST Databank*. Acesso em 29/05/2014 <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74986&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on>>.

	A	B	C
1	Dados (Propano)		
2	Grandeza	Variável	Valor
3	Massa molar [g/mol]	MM	44,096
4	Temp. Crítica [K]	T_c	370,0
5	Pressão Crítica [bar]	P_c	42,44
6	Fator acêntrico	ω	0,152
7	Massa [kg]	M	50
8	Temperatura [K]	T	323,15
9	Pressão [bar]	P	35
10	Constante dos gases [cm³bar/molK]	R	83,14
11	Quant.de matéria [mols]	n	1133,89
12			
13	Cálculos (van der Waals)		
14	Variável	Identificação	Valor
15	a [Equação (10)]	a	9406583,25
16	b [Equação (11)]	b	90,6038
17			
18	Cálculos (Solver)		
19	Variável	Identificação	Valor
20	Volume Molar [cm³/mol]	\bar{V}	767,62
21	Func. Obj. Parcela 1	$\bar{V} - b$	677,02
22	Func. Obj. Parcela 2	RT	26866,69
23	Func. Obj. Parcela 3	$P + \frac{a}{(\bar{V})^2}$	50,96
24	Função Objetivo	F	1,50E+02

FIGURA 10 - EXERCÍCIO 2 - ITEM A) - SOLUÇÃO - PARTE 1

Os valores da seção “Cálculos (Solver)” ilustrados acima foram obtidos pra condição inicial de volume do gás, cujo valor, conforme foi anteriormente mencionado, foi obtido da equação de estado dos gases ideais. Perceba que, de forma a organizar a inserção da equação da função objetivo na célula “C24”, essa foi dividida como sendo composta de três parcelas, identificadas na figura acima. Portanto, em tal célula, foi inserida a fórmula correspondente à $F = \text{Parcela1} - \frac{\text{Parcela2}}{\text{Parcela3}}$. O solver foi então utilizado conforme ilustrado na Figura 11.

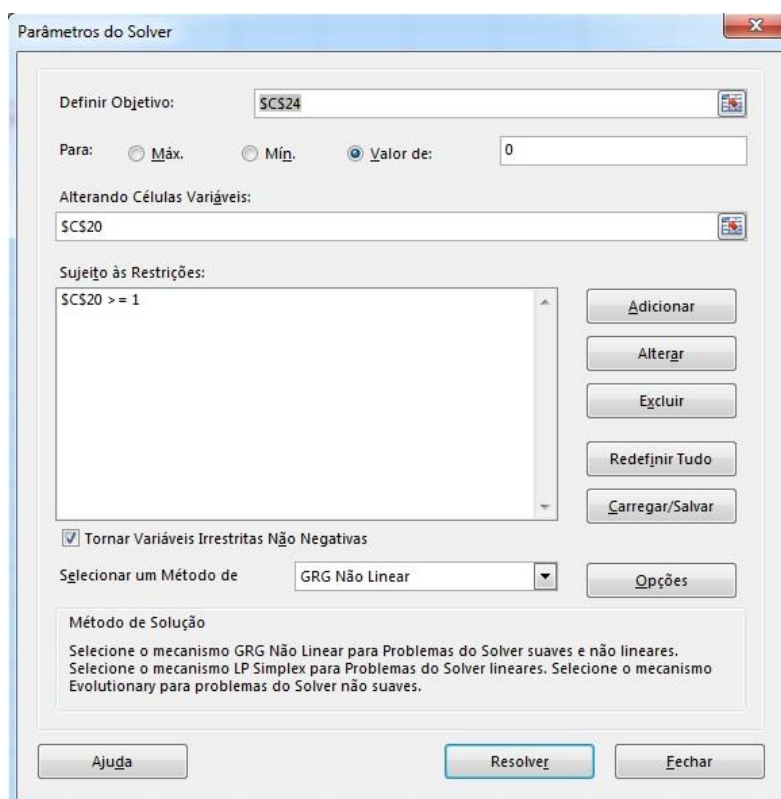


FIGURA 11 - EXERCÍCIO 2 - ITEM A) - SOLUÇÃO - PARTE 2

Foi utilizada a restrição $\$C\$20 \geq 1$, de forma que o “Solver” não pudesse capturar números negativos e nem a solução $\bar{V} = 0$. Os resultados finais obtidos para a função objetivo, para o volume molar e para o volume ocupado pelo gás (considerando a massa de 50 kg fornecida no problema) podem ser visualizados a seguir:

18	Cálculos (Solver)		
19	Variável	Identificação	Valor
20	Volume Molar [cm ³ /mol]	\bar{V}	149,64
21	Func. Obj. Parcela 1	$\bar{V} - b$	59,04
22	Func. Obj. Parcela 2	RT	26866,69
23	Func. Obj. Parcela 3	$P + \frac{a}{(\bar{V})^2}$	455,07
24	Função Objetivo	F	1,51E-07
25			
26	Resposta		
27	Variável	Identificação	Valor
28	Volume total [cm ³]	V	169677,43

FIGURA 12 - EXERCÍCIO 2 - ITEM A) - SOLUÇÃO - PARTE 3

b) Rearranjando a Equação (12) para obtermos uma função implícita em volume molar, temos:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a \alpha(T)}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \quad (12)$$

$$\bar{V} = \frac{RT}{\left[P + \frac{a \alpha(T)}{\bar{V}(\bar{V}+b)}\right]} + b \quad (36)$$

Portanto, a função Objetivo “F” a ser minimizada pelo “Solver” pode ser obtida:

$$F = \bar{V} - \frac{RT}{\left[P + \frac{a \alpha(T)}{\bar{V}(\bar{V}+b)}\right]} - b \quad (37)$$

Para resolver este problema, foi utilizada a planilha ilustrada na figura a seguir.

	A	B	C
1	Dados (Propano)		
2	Grandeza	Variável	Valor
3	Massa molar [g/mol]	MM	44,096
4	Temp. Crítica [K]	T_c	370,0
5	Pressão Crítica [bar]	P_c	42,44
6	Fator acêntrico	ω	0,152
7	Massa [kg]	M	50
8	Temperatura [K]	T	323,15
9	Pressão [bar]	P	35
10	Constante dos gases [cm³bar/molK]	R	83,14
11	Quant.de matéria [mols]	n	1133,89
12			
13	Cálculos (Redlich-Kwong)		
14	Variável	Identificação	Valor
15	a [Equação (14)]	a	183343186,88
16	b [Equação (15)]	b	62,7993
17	$\alpha(T)$ [Equação (13)]	$\alpha(T)$	0,06
18			
19	Cálculos (Solver)		
20	Variável	Identificação	Valor
21	Volume Molar [cm³/mol]	\bar{V}	767,62
22	Func. Obj. Parcela 1	$\bar{V} - b$	704,82
23	Func. Obj. Parcela 2	RT	26866,69
24	Func. Obj. Parcela 3	$P + \frac{a \alpha(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b)}$	51,00
25	Função Objetivo	F	1,78E+02

FIGURA 13 - EXERCÍCIO 2 - ITEM B) - SOLUÇÃO - PARTE 1

Novamente, os valores da seção “Cálculos (Solver)” ilustrados acima foram obtidos pra condição inicial de volume do gás. Também neste item, de forma a organizar a inserção da equação da função objetivo na célula “C25”, essa foi dividida como sendo composta de três parcelas, identificadas na figura acima. Isto é, nessa célula, foi inserida a fórmula correspondente à $F = Parcela1 - \frac{Parcela2}{Parcela3}$. O “Solver” foi então utilizado de forma similar à anteriormente ilustrada na Figura 11. É importante estar atento para inserir corretamente a identificação das célula que contêm o volume molar e a função objetivo. Os resultados finais obtidos podem ser visualizados a seguir:

19	Cálculos (Solver)		
20	Variável	Identificação	Valor
21	Volume Molar [cm³/mol]	\bar{V}	109,43
22	Func. Obj. Parcela 1	$\bar{V} - b$	46,63
23	Func. Obj. Parcela 2	RT	26866,69
24	Func. Obj. Parcela 3	$P + \frac{a \alpha(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b)}$	576,14
25	Função Objetivo	F	2,10E-07
26			
27	Resposta		
28	Variável	Identificação	Valor
29	Volume total [cm³]	V	124083,38

FIGURA 14 - EXERCÍCIO 2 - ITEM B) - SOLUÇÃO - PARTE 2

c) Rearranjando a Equação (16) para obtermos uma função implícita em volume molar, temos:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a \alpha(T_r, \omega)}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \quad (16)$$

$$\bar{V} = \frac{RT}{\left[P + \frac{a \alpha(T_r, \omega)}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \right]} + b \quad (38)$$

Portanto, a função Objetivo “F” a ser minimizada pelo “Solver” pode ser obtida:

$$F = \bar{V} - \frac{RT}{\left[P + \frac{a \alpha(T_r, \omega)}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \right]} - b \quad (39)$$

Para resolver este problema, foi utilizada a planilha ilustrada na figura a seguir.

	A	B	C
1	Dados (Propano)		
2	Grandeza	Variável	Valor
3	Massa molar [g/mol]	MM	44,096
4	Temp. Crítica [K]	T_c	370,0
5	Pressão Crítica [bar]	P_c	42,44
6	Fator acêntrico	ω	0,152
7	Massa [kg]	M	50
8	Temperatura [K]	T	323,15
9	Pressão [bar]	P	35
10	Constante dos gases [cm³bar/molK]	R	83,14
11	Quant.de matéria [mols]	n	1133,89
12			
13	Cálculos (Soave-Redlich-Kwong)		
14	Variável	Identificação	Valor
15	a [Equação (19)]	a	9531558,42
16	b [Equação (20)]	b	62,7993
17	$f(\omega)$ [Equação (18)]	$f(\omega)$	0,7152
18	$\alpha(T_r, \omega)$ [Equação (17)]	$\alpha(T_r, \omega)$	1,10
19			
20	Cálculos (Solver)		
21	Variável	Identificação	Valor
22	Volume Molar [cm³/mol]	\bar{V}	767,62
23	Func. Obj. Parte 1	$\bar{V} - b$	704,82
24	Func. Obj. Parte 2	RT	26866,69
25	Func. Obj. Parte 3	$P + \frac{a \alpha(T_r, \omega)}{\bar{V}(\bar{V} + b)}$	51,39
26	Função Objetivo	F	1,82E+02

FIGURA 15 - EXERCÍCIO 2 – ITEM C) - SOLUÇÃO - PARTE 1

Novamente, perceba que os valores da seção “Cálculos (Solver)” ilustrados acima foram obtidos pra condição inicial de volume do gás. O solver foi utilizado de forma similar à anteriormente ilustrada na Figura 11. É importante estar atento para inserir corretamente a identificação das célula que contêm o volume molar e a função objetivo. Os resultados finais obtidos podem ser visualizados a seguir:

20	Cálculos (Solver)		
21	Variável	Identificação	Valor
22	Volume Molar [cm³/mol]	\bar{V}	106,60
23	Func. Obj. Parte 1	$\bar{V} - b$	43,80
24	Func. Obj. Parte 2	RT	26866,69
25	Func. Obj. Parte 3	$P + \frac{a \alpha(T_r, \omega)}{\bar{V}(\bar{V} + b)}$	613,44
26	Função Objetivo	F	-2,29E-07
27			
28	Resposta		
29	Variável	Identificação	Valor
30	Volume total [cm³]	V	120868,44

FIGURA 16 - EXERCÍCIO 2 - ITEM C) - SOLUÇÃO - PARTE 2

d) Rearranjando a Equação (21) para obtermos uma função implícita em volume molar, temos:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a \alpha(T_r, \omega)}{\bar{V}(\bar{V}+b)+b(\bar{V}-b)} \quad (21)$$

$$\bar{V} = \frac{RT}{\left[P + \frac{a \alpha(T_r, \omega)}{\bar{V}(\bar{V}+b)+b(\bar{V}-b)} \right]} + b \quad (40)$$

Portanto, a função Objetivo “F” a ser minimizada pelo “Solver” pode ser obtida:

$$F = \bar{V} - \frac{RT}{\left[P + \frac{a \alpha(T_r, \omega)}{\bar{V}(\bar{V}+b)+b(\bar{V}-b)} \right]} - b \quad (41)$$

Para resolver este problema, foi utilizada a planilha ilustrada na figura a seguir.

	A	B	C
1	Dados (Propano)		
2	Grandeza	Variável	Valor
3	Massa molar [g/mol]	MM	44,096
4	Temp. Crítica [K]	T_c	370,0
5	Pressão Crítica [bar]	P_c	42,44
6	Fator acêntrico	ω	0,152
7	Massa [kg]	M	50
8	Temperatura [K]	T	323,15
9	Pressão [bar]	P	35
10	Constante dos gases [cm³bar/molK]	R	83,14
11	Quant.de matéria [mols]	n	1133,89
12			
13	Cálculos (Peng-Robinson)		
14	Variável	Identificação	Valor
15	a [Equação (24)]	a	10195119,70
16	b [Equação (25)]	b	56,3918
17	f(ω) [Equação (23)]	$f(\omega)$	0,6028
18	$\alpha(T_r, \omega)$ [Equação (22)]	$\alpha(T_r, \omega)$	1,08
19			
20	Cálculos (Solver)		
21	Variável	Identificação	Valor
22	Volume Molar [cm³/mol]	\bar{V}	767,62
23	Func. Obj. Parte 1	$\bar{V} - b$	711,23
24	Func. Obj. Parte 2	RT	26866,69
25	Func. Obj. Parte 3	$P + \frac{a \alpha(T_r, \omega)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)}$	51,38
26	Função Objetivo	F	1,88E+02

FIGURA 17 - EXERCÍCIO 2 - ITEM D) - SOLUÇÃO - PARTE 1

Novamente, perceba que os valores da seção “Cálculos (Solver)” ilustrados acima foram obtidos pra condição inicial de volume do gás. O solver foi utilizado de forma similar à anteriormente ilustrada na Figura 11. É importante estar atento para inserir corretamente a identificação das célula que contêm o volume molar e a função objetivo. Os resultados finais obtidos podem ser visualizados a seguir:

20	Cálculos (Solver)		
21	Variável	Identificação	Valor
22	Volume Molar [cm³/mol]	\bar{V}	94,29
23	Func. Obj. Parte 1	$\bar{V} - b$	37,89
24	Func. Obj. Parte 2	RT	26866,69
25	Func. Obj. Parte 3	$P + \frac{a \alpha(T_r, \omega)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)}$	708,99
26	Função Objetivo	F	-3,51E-07
27			
28	Resposta		
29	Variável	Identificação	Valor
30	Volume total [cm³]	V	106910,30

FIGURA 18 - EXERCÍCIO 2 - ITEM D) - SOLUÇÃO - PARTE 2

Note que os valores de volume calculados pelos quatro métodos podem diferir significativamente entre si. Em todos os casos anteriores, o “Solver” obteve soluções satisfatórias para \bar{V} , o que pode ser comprovado pelos baixos valores assumidos pela função objetivo. Provavelmente, a ordem de exatidão dos resultados segue a ordem decrescente: Peng-Robinson > Soave-Redlich-Kwong > Redlich-Kwong > van der Waals. A certeza da ordem exatidão só poderia ser obtida com o valor experimental de volume molar do gás nas condições do problema.

2.2.3 Exercício 3

O processo de refino do gás natural é extremamente importante para torna-lo propício a ser utilizado para fins energéticos. Isso porque o gás, ao ser retirado do poço de produção, frequentemente contém impurezas em sua composição (p.ex.: dióxido de carbono, nitrogênio, etc.). Para projetar equipamentos a serem utilizados no processo de refino, é fundamental conhecer o valor de seu volume molar. Para calculá-lo, equações de estado cúbicas podem ser utilizadas, a exemplo da equação de Peng-Robinson. De posse dos dados fornecidos na Tabela 1 e sabendo que o fator de compressibilidade (Z) da fase gasosa corresponde à maior raiz real no domínio da equação cúbica, calcule o fator de compressibilidade do gás natural em questão para a seguinte condição de pressão e de temperatura: $P = 150$ bar e $T = 325$ K

Os dados dos componentes que compõem o gás natural são sumarizados a seguir:

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DOS COMPONENTES DE UM GÁS NATURAL.

Dados Gerais				
Composição Gás Natural		Propriedades dos componentes		
Substância	Fração Molar	Tc[K]	Pc[bar]	ω
(1) CH ₄	0,70	190,6	46,04	0,011
(2) C ₂ H ₆	0,10	305,4	48,80	0,099
(3) C ₃ H ₈	0,07	369,8	42,49	0,152
(4) n-C ₄ H ₁₀	0,02	425,2	37,97	0,193
(5) CO ₂	0,01	304,2	73,82	0,228
(6) N ₂	0,10	126,1	33,94	0,04

RESOLUÇÃO:

A resolução deste problema é similar às anteriores, com a diferença que agora temos uma mistura formada pelos componentes identificados na Tabela 1. Conforme apresentado anteriormente na seção 1.2.5, o procedimento de aplicação de uma equação de estado cúbica para misturas é muito similar àquele para substâncias puras; a única diferença reside na necessidade de cálculo dos parâmetros b_{MIX} e $[a^*\alpha(T_r, \omega)]_{MIX}$ – aqui denominado θ_{MIX} . Para tal, o primeiro passo a ser tomado consiste no cálculo das variáveis relacionadas à equação de Peng-Robinson $[a, b, f(\omega), \alpha(T_r, \omega) \text{ e } \theta_i]$ para os componentes puros que compõem a mistura. Para calculá-las, foram respectivamente utilizadas as Equações (24), (25), (23), (22) e (28). Os resultados podem ser vistos na figura a seguir:

	A	B	C	D
13	Cálculos (Peng-Robinson) - Substâncias Puras			
14	Parâmetro	Identificação	Substância	Valor
15	a [Equação (24)]	a	CH ₄	2,49E+06
16			C ₂ H ₆	6,04E+06
17			C ₃ H ₈	1,02E+07
18			n-C ₄ H ₁₀	1,50E+07
19			CO ₂	3,96E+06
20			N ₂	1,48E+06
21	b [Equação (25)]	b	CH ₄	26,778
22			C ₂ H ₆	40,480
23			C ₃ H ₈	56,295
24			n-C ₄ H ₁₀	72,434
25			CO ₂	26,655
26			N ₂	24,032
27	f(ω) [Equação (23)]	$f(\omega)$	CH ₄	0,392
28			C ₂ H ₆	0,525
29			C ₃ H ₈	0,603
30			n-C ₄ H ₁₀	0,662
31			CO ₂	0,712
32			N ₂	0,436
33	$\alpha(T_r, \omega)$ [Equação (22)]	$\alpha(T_r, \omega)$	CH ₄	0,775
34			C ₂ H ₆	0,967
35			C ₃ H ₈	1,077
36			n-C ₄ H ₁₀	1,173
37			CO ₂	0,953
38			N ₂	0,542
39	θ [Equação 28]	θ_i	CH ₄	1,93E+06
40			C ₂ H ₆	5,84E+06
41			C ₃ H ₈	1,10E+07
42			n-C ₄ H ₁₀	1,77E+07
43			CO ₂	3,77E+06
44			N ₂	8,02E+05

FIGURA 19 - EXERCÍCIO 3 - SOLUÇÃO - PARTE 1

Posteriormente, foram calculados os parâmetros θ_{ij} para os pares “ i - j ” formados pelos componentes da Tabela 1. Para tal, foi utilizada a Equação (27). Como não foram fornecidos valores para os parâmetros de interação binária, foi considerado $k_{ij} = 0$ para todos os pares. Seguem os resultados:

	G	H	I	J	K	L	M
14	θ_{ij}	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$	$i = 6$
15	$j = 1$	1,93E+06	3,36E+06	4,60E+06	5,84E+06	2,70E+06	1,25E+06
16	$j = 2$	3,36E+06	5,84E+06	8,00E+06	1,02E+07	4,70E+06	2,17E+06
17	$j = 3$	4,60E+06	8,00E+06	1,10E+07	1,39E+07	6,43E+06	2,96E+06
18	$j = 4$	5,84E+06	1,02E+07	1,39E+07	1,77E+07	8,16E+06	3,76E+06
19	$j = 5$	2,70E+06	4,70E+06	6,43E+06	8,16E+06	3,77E+06	1,74E+06
20	$j = 6$	1,25E+06	2,17E+06	2,96E+06	3,76E+06	1,74E+06	8,02E+05

FIGURA 20 - EXERCÍCIO 3 - SOLUÇÃO - PARTE 2

Em seguida, foram calculados os parâmetros finais da mistura: θ_{MIX} e b_{MIX} . Foram utilizadas as Equações (26) e (29), respectivamente. Os resultados estão ilustrados nas Figura (21) e (22).

	G	H	I	J	K	L	M
22	[Equação (26)] - Parâmetro θ_{MIX}						
23	Parcela 1	Parcela 2	Parcela 3	Parcela 4	Parcela 5	Parcela 6	Resultado
24	1,60E+06	3,96E+05	3,80E+05	1,38E+05	3,19E+04	1,47E+05	2,69E+06

FIGURA 21 - EXERCÍCIO 3 - SOLUÇÃO - PARTE 3

	I	J
38	[Equação (29)] - Parâmetro - b_{MIX}	
39	Resultado	30,852

FIGURA 22 - EXERCÍCIO 3 - SOLUÇÃO - PARTE 3

Perceba que o cálculo do parâmetro θ_{MIX} foi tomado como a soma de 6 diferentes parcelas, cada uma correspondendo a um valor assumido por i no somatório da Equação (26). Isto é: $Parcela\ 1 = x_1 \sum_{j=1}^6 \theta_{1j}$, $Parcela\ 2 = x_2 \sum_{j=1}^6 \theta_{2j}$ e assim sucessivamente. Finalmente, foi aplicado o “Solver” para minimizar o valor da seguinte função objetivo:

$$F = \bar{V} - \left[P + \frac{\theta_{MIX}}{\bar{V}(\bar{V} + b_{mix}) + b_{mix}(\bar{V} - b_{mix})} \right] - b_{MIX} \quad (42)$$

Para o chute inicial calculado pela equação de estado do gás ideal, o valor assumido pela função objetivo é ilustrado na figura a seguir:

	P	Q	R
19	Cálculos (Solver)		
20	Variável	Identificação	Valor
21	Volume Molar [cm³/mol]	\bar{V}	180,14
22	Func. Obj. Parte 1	$\bar{V} - b_{MIX}$	149,29
23	Func. Obj. Parte 2	RT	27020,50
24	Func. Obj. Parte 3	$P + \frac{\theta_{MIX}}{\bar{V}(\bar{V} + b_{mix}) + b_{mix}(\bar{V} - b_{mix})}$	191,42
25	Função Objetivo	F	8,12E+00

FIGURA 23 - EXERCÍCIO 3 - SOLUÇÃO - PARTE 4

Similarmente ao que foi realizado no exercício anterior, a inserção da fórmula da função objetiva na célula “R25” foi organizada como sendo $F = Parcela1 - \frac{Parcela2}{Parcela3}$. O “Solver” foi então utilizado conforme ilustrado a seguir:

Parâmetros do Solver

Definir Objetivo:

Para: ☐ Máx. ☐ Mín. ☒ Valor de:

Alterando Células Variáveis:

Sujeito às Restrições:

☒ Tornar Variáveis Irrestritas Não Negativas

Selecionar um Método de

Método de Solução

Selecione o mecanismo GRG Não Linear para Problemas do Solver suaves e não lineares. Selecione o mecanismo LP Simplex para Problemas do Solver lineares. Selecione o mecanismo Evolutionary para problemas do Solver não suaves.

FIGURA 24 - EXERCÍCIO 3 - SOLUÇÃO - PARTE 5

Finalmente, foram obtidos os seguintes resultados:

	P	Q	R
19	Cálculos (Solver)		
20	Variável	Identificação	Valor
21	Volume Molar [cm ³ /mol]	\bar{V}	167,31
22	Func. Obj. Parte 1	$\bar{V} - b_{MIX}$	136,46
23	Func. Obj. Parte 2	RT	27020,50
24	Func. Obj. Parte 3	$P + \frac{\theta_{MIX}}{\bar{V}(\bar{V} + b_{mix}) + b_{mix}(\bar{V} - b_{mix})}$	198,01
25	Função Objetivo	F	-2,56E-06

FIGURA 25 - EXERCÍCIO 3 - SOLUÇÃO - PARTE 6

REFERÊNCIAS

KORETSKY, M. D. **Engineering and Chemical Thermodynamics**. 2nd. ed. Danvers: Wiley & Sons, 2013.

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

SMITH, J. .; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7th. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2005.