

TERMODINÂMICA

O USO DA FERRAMENTA XSEOS NA RESOLUÇÃO DE
PROBLEMAS DE EQUILÍBRIO DE FASES

NATHAN SOMBRA EVANGELISTA

JANEIRO, 2016

RESUMO

Este tutorial tem por objetivo apresentar o uso da ferramenta *XSEOS* (do inglês *Excess Gibbs Energy Models and Equations of State*) na resolução de problemas de termodinâmica que requeiram a utilização de equações de estado ou modelos para cálculos de energia de Gibbs em excesso. Em síntese, esta é uma ferramenta de cunho didático e consiste em uma biblioteca de funções do MS-Excel[®] disponibilizada gratuitamente como um *add-in*. As funções foram implementadas em *Visual Basic for Applications* e o código pode ser modificado por qualquer usuário que deseje acrescentar novos métodos. O Capítulo 1 deste manual contém uma introdução teórica sobre a termodinâmica do equilíbrio de fases. O leitor que já estiver familiarizado com o assunto, pode iniciar a leitura do Capítulo 2. Neste, são apresentados detalhes sobre a instalação, a utilização e a aplicação do *XSEOS* em diferentes problemas.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Termodinâmica de Equilíbrio de fases	4
1.1 A natureza do equilíbrio termodinâmico	4
1.2 A formulação matemática do problema	4
1.2.1 Fugacidade e coeficientes de fugacidade	7
1.2.2 Atividade e coeficientes de atividade	9
1.2.3 A formulação ϕ - ϕ	13
1.2.4 A formulação γ - ϕ	15
1.2.5 A formulação γ - γ	16
Capítulo 2 – A ferramenta XSEOS	17
2.1 O Solver	18
2.1.1 Instalação.....	18
2.1.2 Fundamentação	19
2.2 Instalação.....	20
2.3 Métodos disponíveis.....	22
2.4 Aplicações	25
2.4.1 Exemplo 1 - ELV: acetona (1) + metanol (2) a 328,15 K.	25
2.4.2 Exemplo 2 – ELV: 1,2-dicloroetano (1) + dimetilsulfoxida (2) a 95,3 kPa.	34
2.4.3 Exemplo 3 – ELV: acetona (1) + 1-hexeno (2) a 101,3 kPa.	40
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	47
REFERÊNCIAS	47

Capítulo 1 – Termodinâmica de Equilíbrio de fases

1.1 A natureza do equilíbrio termodinâmico

Em Termodinâmica, a palavra “equilíbrio” denota uma condição estática. Neste estado, todas as forças motrizes que impliquem em mudanças no sistema estão perfeitamente equilibradas (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005). Uma vez atingido o equilíbrio, o sistema permanece estático do ponto de vista macroscópico, isto é, as variáveis que caracterizam seu estado termodinâmico permanecem inalteradas; no entanto, do ponto de vista microscópico, ainda que as forças motrizes permaneçam equilibradas, ocorrem mudanças no sistema (e.g., migração de átomos ou moléculas entre fases). Um sistema terá atingido a condição maior estabilidade possível quando atingir o equilíbrio termodinâmico. Desta forma, este estado pode ser entendido como aquele para qual todos os sistemas evoluem. Para um sistema a pressão e temperatura constantes, a maior estabilidade é quantificada pelo mínimo valor da energia livre de Gibbs; para um sistema a temperatura e volume constantes, este estado é caracterizado pelo mínimo valor da energia livre de Helmholtz (SANDLER, 1999).

Em operações industriais, são comuns equipamentos de separação (e.g., colunas de destilação, absorvedores, esgotadores, extratores, etc.) no interior dos quais duas ou mais fases, contendo diferentes substâncias, permanecem em contato sob condições operacionais conhecidas (e.g., pressão, temperatura, volume, composição). Normalmente, quando diferentes fases ocorrem em contato, há entre elas transferência dos seus constituintes até o ponto em que a composição de ambas se torne constante. Neste ponto, diz-se que foi atingido o equilíbrio termodinâmico. Frequentemente, as composições de equilíbrio diferem bastante entre as fases e é exatamente esta diferença que permite com que substâncias sejam separadas por meio de operações unitárias como as citadas anteriormente (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

1.2 A formulação matemática do problema

Em síntese, a resolução de problemas de equilíbrio entre fases consiste em determinar todos os valores das variáveis termodinâmicas que caracterizam o estado de um sistema em equilíbrio. Uma vez conhecidos tais valores, é possível realizar o projeto de equipamentos de separação nos quais o equilíbrio termodinâmico ocorre ou nos quais

a hipótese de ocorrência do equilíbrio termodinâmico é válida (SANDLER, 1999). A abordagem teórica destes tipos de problema será desenvolvida a partir do caso a seguir:

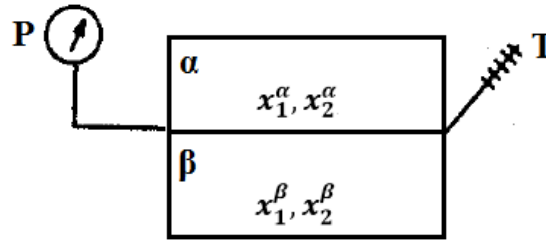


FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE DUAS FASES EM EQUILÍBRIO

Seja o sistema binário constituído por duas fases (α e β) em equilíbrio à condições de temperatura e de pressão especificadas. Essas duas fases são homogêneas, isto é, em qualquer ponto de suas extensões, as variáveis intensivas que as caracterizam possuem valores iguais e constantes. De acordo com a regra das fases de Gibbs, o número de variáveis intensivas independentes cujos valores devem ser especificados de forma a caracterizar completamente o estado de equilíbrio para um sistema não-reativo é dado por:

$$F = 2 - \pi + N \quad (1)$$

Onde F denota o número de variáveis termodinâmicas intensivas independentes, π denota o número de fases e N denota o número de componentes do sistema. Geralmente, as variáveis intensivas são aquelas facilmente mensuráveis em laboratório: pressão (P), temperatura (T), volume molar (V) e composição das fases. Para o sistema da Figura 1, a aplicação da regra das fases leva a $F = 2$ e, portanto, dado um par qualquer de valor entre quaisquer das seguintes variáveis, pode-se determinar o valor de todas as outras: P , T , V , x_1^α , x_1^β , x_2^α , x_2^β .

Conforme já comentado, quando um sistema atinge o equilíbrio, não há desequilíbrio entre as forças motrizes que podem causar mudanças nas variáveis que caracterizam seu estado termodinâmico. Para o caso do sistema da Figura 1, portanto, a pressão e a temperatura de ambas as fases são iguais. No entanto, as composições das fases não são. De fato, elas devem ser diferentes, de forma a viabilizar a separação dos componentes por meio de equipamentos. Portanto, surge aqui uma questão crucial: que

força motriz é responsável pela transferência dos componentes entre as fases? A resposta a esta pergunta foi formulada pelo cientista J.W. Gibbs e invoca um conceito abstrato da termodinâmica: o potencial químico (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Desta forma, o estado de equilíbrio termodinâmico para um sistema é representado matematicamente pelos seguintes critérios:

$$\checkmark \quad P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\Omega \quad (2)$$

$$\checkmark \quad T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\Omega \quad (3)$$

$$\checkmark \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\Omega \quad (4)$$

Onde P , T e μ denotam, respectivamente, pressão, temperatura e potencial químico, os sobrescritos α , β e Ω denotam as fases em equilíbrio e o subscrito i denota a espécie química. Embora a pressão e a temperatura sejam grandezas físicas facilmente mensuráveis, não há um equipamento capaz de medir diretamente o potencial químico das espécies nas fases em equilíbrio, já que este é um conceito abstrato. No entanto, em termodinâmica, grandezas abstratas podem ser relacionadas àquelas de medição possível por meio de relações matemáticas. A definição matemática do potencial químico é dada a seguir:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (5)$$

Onde G denota energia livre de Gibbs (molar) e n denota quantidade de matéria. O subscrito $j \neq i$ denota que a derivação é feita mantendo-se constantes as quantidades de matéria de todas as outras espécies que não sejam a espécie i . A expressão da energia livre de Gibbs total de um sistema (homogêneo e aberto) em função de suas variáveis canônicas é dada por (6).

$$d(nG) = nVdP - nSdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6)$$

Aplicando-se relações de Maxwell partindo dessa expressão, obtém-se (7) e (8):

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right]_{T,n} = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{V}_i \quad (7)$$

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right]_{P,n} = - \left[\frac{\partial (nS)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = -\bar{S}_i \quad (8)$$

Onde V e S denotam as propriedades (molares) volume e entropia. A influência da pressão no potencial químico de uma espécie pode ser avaliada pela equação (7), uma vez que o volume parcial molar de uma espécie (\bar{V}_i) é uma grandeza possivelmente avaliável a partir de dados experimentais. No entanto, o conceito de entropia é abstrato e, portanto, a entropia parcial molar (\bar{S}_i) também é uma grandeza abstrata. Desta forma, é conveniente relacionar o potencial químico de uma espécie a outras grandezas que, embora também sejam abstratas, podem ser mais facilmente relacionadas às grandezas físicas reais. Estas novas grandezas facilitam a formulação do equilíbrio de fases e serão apresentadas nas subseções a seguir: os coeficientes de fugacidade e de atividade de uma espécie em uma mistura.

1.2.1 Fugacidade e coeficientes de fugacidade

O conceito de fugacidade de uma espécie pode ser entendido a partir da aplicação do teorema de Gibbs para uma mistura de gases ideais. Embora este teorema não seja aplicado neste material, alguns de seus resultados serão abordados. Para uma espécie gasosa em uma mistura, a seguinte relação matemática é válida:

$$\bar{G}_i^{gi} = \mu_i^{gi}(T, P, y) = \Gamma(T)_i + RT \ln(y_i P) \quad (9)$$

Onde $\Gamma(T)_i$ é uma constante da espécie i cujo valor depende da temperatura do sistema. R denota a constante universal dos gases e y_i é a fração molar do componente i na mistura. O sobrescrito gi indica que a mistura gasosa é ideal. Caso esta espécie estivesse inserida em uma mistura de gases reais, a expressão (9) não seria aplicável e deveria ser substituída por:

$$\bar{G}_i = \mu_i(T, P, y) = \Gamma(T)_i + RT \ln(\hat{f}_i^v) \quad (10)$$

Onde \hat{f}_i^v denota a fugacidade da espécie i na mistura gasosa real. Subtraindo-se (9) de (10), consegue-se:

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^V}{y_i P} \right) \quad (11)$$

Onde \bar{G}_i^R denota a energia livre de Gibbs residual parcial molar da espécie i . O argumento do logaritmo é denominado coeficiente de fugacidade da espécie i na mistura $[\hat{\phi}_i^V(T, P, y)]$. Quando este conceito é aplicado para gases, ele pode ser interpretado como uma medida do afastamento da espécie do comportamento ideal. Expressando G_i^R em função de suas variáveis canônicas, é possível demonstrar que a seguinte relação é válida para um sistema à temperatura constante:

$$\frac{\bar{G}_i^R}{RT} = \int \left\{ \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} - 1 \right\} \frac{dP}{P} \quad (12)$$

Onde Z denota o fator de compressibilidade da mistura e a derivada que surge na integral anterior é o fator de compressibilidade parcial molar do componente i (\bar{Z}_i). A integral anterior pode ser avaliada por meio de dados experimentais (P, V, T) aplicando-se um método de integração numérica. Pode-se calcula-la também por meio de equações de estado, uma vez que estas podem relacionar Z às variáveis T , P e n . Portanto, dadas as equações (11) e (12), é possível calcular $\hat{\phi}_i^V$ para uma espécie em uma mistura gasosa real a partir das metodologias mencionadas.

Embora o tratamento feito nesta subseção tenha sido elaborado para uma mistura de gases, é possível calcular coeficientes de fugacidade de líquidos em uma solução. Este tipo de cálculo é frequente em uma das possíveis formulações do equilíbrio de fases que será posteriormente abordada. A definição deste termo é análoga à que foi dada em (11):

$$\hat{\phi}_i^L(T, P, x) = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i P} \quad (13)$$

Onde \hat{f}_i^L e x_i denotam a fugacidade e a fração molar da espécie i contida em uma mistura líquida. Assim como para uma espécie gasosa, o coeficiente de fugacidade de líquidos em misturas também pode ser analisado por meio de dados experimentais (P, V, T) ou por equações de estado. Embora haja outras formas de calcular coeficientes de fugacidade de

espécies puras e em mistura, neste material somente será ilustrado o cálculo de $\hat{\phi}_i^V$ e $\hat{\phi}_i^L$ por meio de equações de estado presentes na biblioteca *XSEOS*.

É importante ressaltar que os coeficientes de fugacidade também podem ser calculados para espécies puras. Para estes casos, as expressões anteriormente apresentadas continuam a ser válidas, sendo necessário somente substituir a fração molar da espécie pela unidade. Neste caso, da definição de uma propriedade parcial molar qualquer e de posse da relação (5), o termo μ_i é substituído por G_i em (10), os termos $\frac{\bar{G}_i}{RT}$ e \bar{Z}_i são substituídos por $\frac{G_i}{RT}$ e Z_i .

1.2.2 Atividade e coeficientes de atividade

Para gases, foi mencionado que o coeficiente de fugacidade é uma razão entre a fugacidade de uma espécie real e a fugacidade que ela teria caso estivesse na forma ideal (pura ou em mistura) nas mesmas condições operacionais. Portanto, esta grandeza pode ser interpretada como um padrão de afastamento da idealidade do comportamento da espécie gasosa. Entretanto, para líquidos, é conveniente estabelecer um novo estado de referência em relação ao qual o comportamento de espécies líquidas em soluções reais podem ser comparados. Surge, então, o conceito de solução ideal.

Microscopicamente, uma solução ideal pode ser definida como aquela em que os potenciais intermoleculares são os mesmos entre todos os componentes da mistura. Portanto, as espécies que compõem esta mistura ideal devem possuir naturezas químicas similares, tamanhos similares e não reagirem quimicamente entre si (KORETSKY, 2013). É interessante notar que esta hipótese sempre será obedecida quando uma solução multicomponente é formada majoritariamente por somente uma espécie, isto é, quando a solução se aproxima da espécie pura. A aplicação do teorema de Gibbs gera a seguinte relação para um gás em uma mistura de gases ideais:

$$\mu_i^{gi}(T, P, y) = G_i^{gi}(T, P) + RT \ln(y_i) \quad (14)$$

Onde $\mu_i^{gi}(T, P, y)$ denota o potencial químico de uma espécie em uma mistura de gases ideais, enquanto $G_i^{gi}(T, P)$ denota a energia livre de Gibbs (molar) da espécie pura nas condições de temperatura e de pressão da mistura. O modelo de solução ideal é geral, englobando inclusive misturas gasosas. De fato, o modelo de misturas de gases ideais é

um caso particular do modelo de solução ideal (KORETSKY, 2013). De agora em diante, sempre que for mencionado o termo “solução ideal”, este fará alusão a uma solução líquida. De posse da Equação (14), é esperado que haja uma expressão similar para o cálculo do potencial químico de uma espécie líquida em uma solução ideal:

$$\mu_i^{id}(T, P, x) = G_i(T, P) + RT \ln(x_i) \quad (15)$$

Onde $\mu_i^{id}(T, P, x)$ denota o potencial químico da espécie em uma solução ideal, enquanto $G_i(T, P)$ denota a energia livre de Gibbs (molar) da espécie pura no seu estado físico real nas condições de temperatura e de pressão da mistura. O potencial químico de uma espécie em uma solução real pode ser relacionado à sua fugacidade de forma similar à Equação (10):

$$\mu_i(T, P, x) = \Gamma(T)_i + RT \ln(\hat{f}_i^L) \quad (16)$$

Conforme comentado, para uma espécie pura, a seguinte expressão é válida:

$$G_i(T, P) = \Gamma(T)_i + RT \ln(f_i^L) \quad (17)$$

Onde \hat{f}_i^L e f_i^L denotam as fugacidades da espécie líquida em solução e pura, respectivamente. Subtraindo (17) de (16), obtém-se:

$$\mu_i(T, P, x) = G_i(T, P) + RT \ln\left(\frac{\hat{f}_i^L}{f_i^L}\right) \quad (18)$$

A expressão (18) é válida para uma espécie em solução real. Escrevendo-a para o caso de uma espécie em uma solução ideal, tem-se:

$$\mu_i^{id}(T, P, x) = G_i(T, P) + RT \ln\left(\frac{\hat{f}_i^{L(id)}}{f_i^L}\right) \quad (19)$$

Igualando as expressões (19) e (15), obtém-se:

$$\hat{f}_i^{L(id)} = x_i f_i^L \quad (20)$$

A expressão anterior indica que a fugacidade de uma espécie em uma solução ideal é diretamente proporcional à sua fração molar, sendo a constante de proporcionalidade a sua fugacidade caso ela estivesse pura nas condições de pressão e de temperatura da mistura. A expressão anterior é conhecida como regra de Lewis/Randall. De posse da Equação (5) e da definição de propriedades em excesso, a subtração de (19) de (18) gera:

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^L}{x_i f_i^L} \right) \quad (21)$$

Onde \overline{G}_i^E é a energia de Gibbs em excesso parcial molar do componente i . O argumento do logaritmo é denominado coeficiente de atividade da espécie i em solução (γ_i). Quando a espécie está inserida em uma solução ideal, sua fugacidade é descrita pela relação (20) e, portanto, o valor de γ_i se iguala à unidade. Desta forma, similarmente ao coeficiente de fugacidade para gases, o coeficiente de atividade de uma espécie pode ser entendido como uma medida do seu afastamento do comportamento ideal. Entretanto, enquanto aquela grandeza pode ser aplicada para espécies puras, esta só pode ser aplicada para espécies em uma mistura líquida. Definindo-se a atividade de uma espécie em solução (a_i) como sendo $a_i = \hat{f}_i/f_i$, conclui-se que: $a_i = x_i \gamma_i$. Como estes conceitos (a_i e γ_i) são equivalentes, somente será invocado neste material o conceito de coeficiente de atividade. Da expressão (21), vê-se que:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\overline{G}_i^E}{RT} \quad (22)$$

Portanto, conclui-se que o coeficiente de atividade de espécies em solução são funções da temperatura, da pressão e da composição da mistura. As influências da pressão e da temperatura nesta grandeza podem ser avaliada por meio de dados de propriedades em excesso parciais molares das espécies presentes na solução. Isto pode ser ilustrado partindo da expressão para a energia livre de Gibbs em excesso de um sistema (homogêneo e aberto) em função de suas variáveis canônicas:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \left(\frac{nV^E}{RT}\right)dP - \left(\frac{nH^E}{RT^2}\right)dT + \sum_i \ln(\gamma_i)dn_i \quad (23)$$

Aplicando-se relações de Maxwell partindo da expressão (23), pode-se obter formas de mensurar a influência de P e T na grandeza γ_i :

$$\left[\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial P}\right]_{T,n} = \left[\frac{\partial (nV^E/RT)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \quad (24)$$

$$\left[\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T}\right]_{P,n} = -\left[\frac{\partial (nH^E/RT^2)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j \neq i}} = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} \quad (25)$$

Onde V^E e H^E denotam as propriedades (molares) em excesso volume e entalpia, respectivamente. A influência da pressão no coeficiente de atividade de uma espécie pode ser avaliada pela Equação (24), uma vez que o volume em excesso parcial molar de uma espécie (\bar{V}_i^E) é uma grandeza possivelmente avaliável experimentalmente. Similarmente, a influência da temperatura pode ser analisada por valores de \bar{H}_i^E , que podem ser avaliados por técnicas de calorimetria. Em geral, análises experimentais mostram que o coeficiente de atividade de uma espécie é uma função fraca da pressão, sendo fortemente dependente da temperatura e da composição da solução. Embora seus valores possam provir de relações aplicadas a dados experimentais, este tipo de determinação pode se tornar impraticável em alguns casos (e.g., se for desejável conhecer o comportamento de γ_i para uma grande variedade de composição de uma mistura multicomponente em diferentes temperaturas, seriam necessários infinitos experimentos). Diante disso, torna-se fundamental a aplicação de modelos termodinâmicos capazes de calcular valores dos coeficientes de atividade. Estes modelos são expressões genéricas para a energia livre de Gibbs (molar) em excesso em função da temperatura e da composição da mistura. Nestes, a influência da pressão em G^E é considerada desprezível, tal como apresentado:

$$\frac{G^E}{RT} = f(T, x) \quad (26)$$

Expressões para o coeficiente de atividade das espécies podem ser, portanto, deduzidas a partir das relações (26) e (22) para diferentes modelos. Uma vez que há uma

grande quantidade de métodos disponíveis, é fundamental analisar quais são os que melhores representam o comportamento de equilíbrio de um sistema. Isto é feito comparando-se valores de γ_i calculados com aqueles obtidos a partir de dados experimentais; de forma similar, pode-se comparar os valores calculados para a composição ou para a pressão/temperatura de equilíbrio com os valores experimentais. Desta forma, comportamento de $\gamma = \gamma(T, x)$ pode ser analisado para infinitas condições operacionais utilizando o modelo validado, o que tornam desnecessárias determinações posteriores de dados experimentais para o sistema em questão (SANDLER, 1999). No Capítulo 2 deste material, serão aplicados modelos presentes na biblioteca *XSEOS* para o cálculo de coeficientes de atividade de espécies em sistemas envolvendo equilíbrio termodinâmico entre fases. A seguir, serão mostradas algumas formulações matemáticas possíveis para problemas em equilíbrios de fases. Estas surgem da aplicação dos coeficientes de fugacidade e de atividade na expressão fundamental do equilíbrio: Equação (4).

1.2.3 A formulação ϕ - ϕ

Realizar cálculos de equilíbrio de fases consiste em, dado um conjunto de variáveis termodinâmicas, calcular todas outras de forma a especificar completamente o estado termodinâmico intensivo de um sistema (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Exemplos desses cálculos incluem os comumente realizados para sistemas em que ocorre equilíbrio líquido-vapor (ELV):

- ✓ BOL P : Dados T e $\{x\}$, calcular P e $\{y\}$
- ✓ ORV P : Dados T e $\{y\}$, calcular P e $\{x\}$
- ✓ BOL T : Dados P e $\{x\}$, calcular T e $\{y\}$
- ✓ ORV T : Dados P e $\{y\}$, calcular T e $\{x\}$
- ✓ FLASH $P - T - z$: Dados $P, T, \{z\}$, calcular $\{x\}$ e $\{y\}$

Onde $\{x\}$ e $\{y\}$ denotam o conjunto das composições nas fases líquida vapor, respectivamente. O conjunto das composições globais na entrada de um vaso *flash* é dado por $\{z\}$. Estes cálculos podem ser feitos com relativa facilidade para sistemas em que a fase gasosa e líquida apresentam comportamentos ideais, tais quais os descritos pela lei

de Raoult. Entretanto, para sistemas em que ambas as fases se desviam da idealidade, é necessário invocar os conceitos de coeficiente de fugacidade ou de atividade.

A aplicação das Equações (10) ou (16) em (4) gera uma nova condição para o equilíbrio de fases. Asseguradas as uniformidades de temperatura e de pressão entre múltiplas fases, podemos afirmar que um sistema estará em equilíbrio termodinâmico caso a seguinte relação seja obedecida para todos os componentes em todas as fases:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\Omega \quad (27)$$

Portanto, da definição de coeficiente de fugacidade em uma espécie, a seguinte relação de equilíbrio deve ser assegurada para um sistema bifásico:

$$x_i^\alpha \hat{\phi}_i^\alpha(T, P, x^\alpha) = x_i^\beta \hat{\phi}_i^\beta(T, P, x^\beta) \quad (28)$$

Onde x^α e x^β denotam os conjuntos das composições das fases α e β ; x_i^α e x_i^β denotam as frações molares da espécie i nas fases em equilíbrio. Quando a Equação (28) é aplicada a um sistema bifásico contendo fases líquida e vapor, ela pode ser rearranjada:

$$y_i \hat{\phi}_i^v(T, P, y) = x_i \hat{\phi}_i^L(T, P, x) \quad (29)$$

A relação acima é denominada *método simétrico* para o cálculo de equilíbrio de fases. Esta equação é frequentemente aplicada para cálculos de ELV em sistemas a altas pressões (e.g., fluidos petrolíferos em poços a alta profundidade). Conforme visto, os valores dos coeficientes de fugacidade podem provir da utilização de equações de estado, o que viabiliza a elaboração de algoritmos que, partindo da Equação (29), possam realizar os cálculos necessários para sistemas em ELV (e.g., BOL P ou T , ORV P ou T , cálculos *flash*). A escolha da equação de estado apropriada para tal é uma tarefa empírica, uma vez que há uma grande variedade disponível na literatura (VALDERRAMA, 2003). É interessante observar que esta metodologia considera a não-idealidade das espécies nas fases vapor e líquida por meio de cálculos de coeficientes de fugacidade. Conforme visto, a não-idealidade na fase líquida também pode ser representada por meio de coeficientes

de atividade das espécies na solução, o que leva a uma segunda formulação do equilíbrio de fases abordada a seguir.

1.2.4 A formulação γ - ϕ

Similarmente à metodologia anterior, a formulação γ - ϕ é empregada em cálculos de ELV para sistemas não ideais. Nesta formulação, a não idealidade das espécies nas fase líquida e vapor são computadas por meio de cálculos de coeficientes de atividade e de fugacidade, respectivamente. Para o caso de um ELV, a aplicação da definição dessas grandezas na Equação (27) gera:

$$y_i P \hat{\phi}_i^v(T, P, y) = x_i f_i^L \gamma_i^L(T, x) \quad (30)$$

Onde f_i denota a fugacidade do líquido puro à pressão e temperatura do sistema. Frequentemente, esta grandeza é substituída pela pressão de vapor da espécie pura à temperatura do sistema (P_i^{sat}) com pequenas correções, frequentemente consideradas desprezíveis, para levar em consideração o efeito da pressão e da não-idealidade do líquido puro distribuído nas fases líquida e vapor (PRAUSNITZ; TAVARES, 2004). Neste material, estas correções serão desprezadas e, portanto, será mostrada a aplicação da seguinte equação:

$$y_i P \hat{\phi}_i^v(T, P, y) = x_i P_i^{sat} \gamma_i^L(T, x) \quad (31)$$

A Equação (31) é denominada *método assimétrico* para o cálculo de equilíbrio de fases. Esta equação é frequentemente aplicada para cálculos de ELV em sistemas cujo comportamento da fase líquida não pode ser adequadamente representado por equações de estado. Conforme visto, os valores dos coeficientes de atividade podem provir da utilização de modelos termodinâmicos para G^E , o que viabiliza a elaboração de algoritmos que, partindo da Equação (31), possam realizar os cálculos necessários para o ELV (e.g., BOL P ou T , ORV P ou T , cálculos *flash*). A escolha do modelo apropriado é uma tarefa empírica, uma vez que há uma grande variedade disponível na literatura (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001). Antes da década de 1950, a formulação do ELV a nível industrial era majoritariamente realizada utilizando a Equação (31), pois

não havia equações de estado capazes de representar o comportamento de líquidos com níveis de exatidão aceitáveis. Além do mais, o tempo computacional requerido para resolver tais problemas partindo do *método assimétrico* era significativamente inferior ao necessário pela *método simétrico*. A utilização desta formulação somente foi possível com os avanços da informática conseguidos em anos posteriores (PRAUSNITZ; TAVARES, 2004). É importante ressaltar que ambas as metodologias são válidas para a descrição do ELV. Uma análise comparativa entre elas aponta vantagens e desvantagens de cada uma, dentre as quais podem ser citadas:

TABELA 1 – ANÁLISE COMPARATIVA DE MÉTODOS PARA CÁLCULOS DE ELV

	ϕ - ϕ	γ - ϕ
Vantagens	<p>Não existe a necessidade de definição de estados-padrão</p> <p>É menos frequente a necessidade de dados experimentais de ELV para regressão de parâmetros.</p> <p>Pode ser invocado o princípio dos estados correspondentes</p>	<p>Normalmente, modelos de γ simples podem representar a fase líquida satisfatoriamente.</p>
Desvantagens	<p>As equações de estado podem falhar para amplas faixas de densidade (para líquidos principalmente).</p> <p>Os resultados podem ser sensivelmente afetados pela regra de mistura considerada.</p> <p>Os resultados podem ser imprecisos para misturas muito complexas (sobretudo as que envolvem compostos polares ou de grande cadeia).</p>	<p>Uso mais adequado para sistemas a baixas pressões, uma vez que a influência desta variável nos coeficientes de atividade é muito baixa.</p>

Fonte: (DO CARMO, 2009)

1.2.5 A formulação γ - γ

Esta formulação do equilíbrio de fases é comumente empregada em cálculos de sistemas em que ocorrem equilíbrio líquido-líquido (ELL). Conforme o nome sugere, a não idealidade das fases considerada por meio de cálculos de coeficientes de atividade das espécies que as compõem¹. Para o caso de um ELL, a aplicação da definição de coeficiente de atividade de uma espécie em (27) gera:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha(T, x^\alpha) = x_i^\beta \gamma_i^\beta(T, x^\beta) \quad (32)$$

¹ É também comum a aplicação a Equação (29) para estes tipos de sistemas. Entretanto, o comportamento das fases líquidas é normalmente melhor representado por meio de modelos de G^E .

Conforme visto, os valores dos coeficientes de atividade podem provir da utilização de modelos termodinâmicos para G^E . Sendo esta escolha empírica, é tarefa comum de cientistas ou profissionais de Engenharia Química analisar os resultados gerados da aplicação de diferentes modelos para cálculos em sistemas de interesse. Ao longo dos anos, profissionais da indústria relataram a extrema importância da correta escolha modelos termodinâmicos para cálculos de equilíbrio de fases e de outras propriedades termodinâmicas no projeto de processos industriais (CARLSON, 1996; HILL; JUSTICE, 2011).

Capítulo 2 – A ferramenta *XSEOS*

XSEOS é uma biblioteca do MS-Excel® disponibilizada gratuitamente cujas funções podem ser utilizadas para calcular propriedades termodinâmicas derivadas de equações de estado ou de modelos de energia livre de Gibbs em excesso. Os sistemas em que são válidas as hipóteses de idealidade para gases ou misturas de líquidos possuem grande valor no ensino de termodinâmica, uma vez que seus cálculos podem ser efetuados manualmente e de forma rápida. Entretanto, a nível industrial, os cálculos relacionados à termodinâmica de soluções são feitos utilizando-se modelos capazes de representar o comportamento físico real, sendo impraticáveis suas aplicações de forma manual (CASTIER; AMER, 2011).

Ao utilizar esta ferramenta, o usuário perceberá que os cálculos não são efetuados de forma totalmente automática; os autores priorizaram o aspecto didático da ferramenta, devendo o usuário utilizar as funções para obter os valores das propriedades termodinâmicas e aplica-los posteriormente em cálculos de equilíbrio de fases a serem desenvolvidos. Desta forma, os autores acreditam que a assimilação dos conceitos fundamentais da termodinâmica pode ser potencializada. Eles reportaram que o pacote *XSEOS* tem sido aplicado em universidades de diversos países: *United Arab Emirates University*, *Universidad del Zulia* (Venezuela), Universidade Estadual de Maringá, Universidade Federal da Bahia e Universidade Federal do Rio de Janeiro. Além do mais, docentes e discentes de diversos outros países (e.g., França, Alemanha, Inglaterra, Paquistão e Estados Unidos) demonstraram interesse na ferramenta. Os resultados positivos provenientes de pesquisas que os autores realizaram em sala de aula indicam o elevado potencial didático desta ferramenta (CASTIER; AMER, 2011).

2.1 O Solver

As funções da biblioteca *XSEOS* somente retornam os valores de propriedades termodinâmicas dados alguns valores necessários de entrada. Desta forma, procedimentos iterativos recorrentes nos cálculos de equilíbrio de fases devem ser resolvidos pelo usuário. Para tal, pode-se utilizar o suplemento *Solver* do MS-Excel®. Essa ferramenta é de grande utilidade, uma vez que aplica métodos numéricos para a resolução de problemas iterativos, de forma que uma ou mais soluções para um problema podem ser encontradas. A solução retornada 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 ideal². Em outras palavras, apesar do suplemento retornar uma solução, essa pode não a melhor solução possível para o problema. Para ter certeza de que a solução encontrada resolverá 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.

Diante do exposto, previamente à instalação do *XSEOS*, é fundamental que o usuário instale e aprenda a utilizar o suplemento *Solver*. Uma introdução será apresentada nas subseções a seguir.

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 MS-Excel®. Para tal, o seguinte procedimento pode ser seguido³:

Passo 1: Abra o MS-Excel®.

Passo 2: Clique na guia “Arquivo”.

Passo 3: Clique em “Opções” e, em seguida, na categoria “Suplementos”.

Passo 4: Na parte inferior da janela “Opções do Excel”, verifique se a opção “Suplementos do Excel” está selecionada na caixa “Gerenciar” e clique em “Ir”.

² A melhor solução para um problema depende da experiência do usuário, isto é, do seu conhecimento relativo ao fenômeno que está sendo analisado.

³ Descrito com base no MS-Office-2013®. Para outras versões, o procedimento é similar. Em caso de dúvidas, sugere-se acessar a seguinte página: <<https://support.office.com/>>

Passo 5: Na janela “Suplementos”, marque a caixa de seleção do *Solver*. Em seguida, clique em “OK”.

Passo 5: Caso o MS-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 2 - O BOTÃO DE COMANDO DO *SOLVER*.

2.1.2 Fundamentação

Quando o usuário clica no botão de comando do *Solver*, surge a seguinte janela:

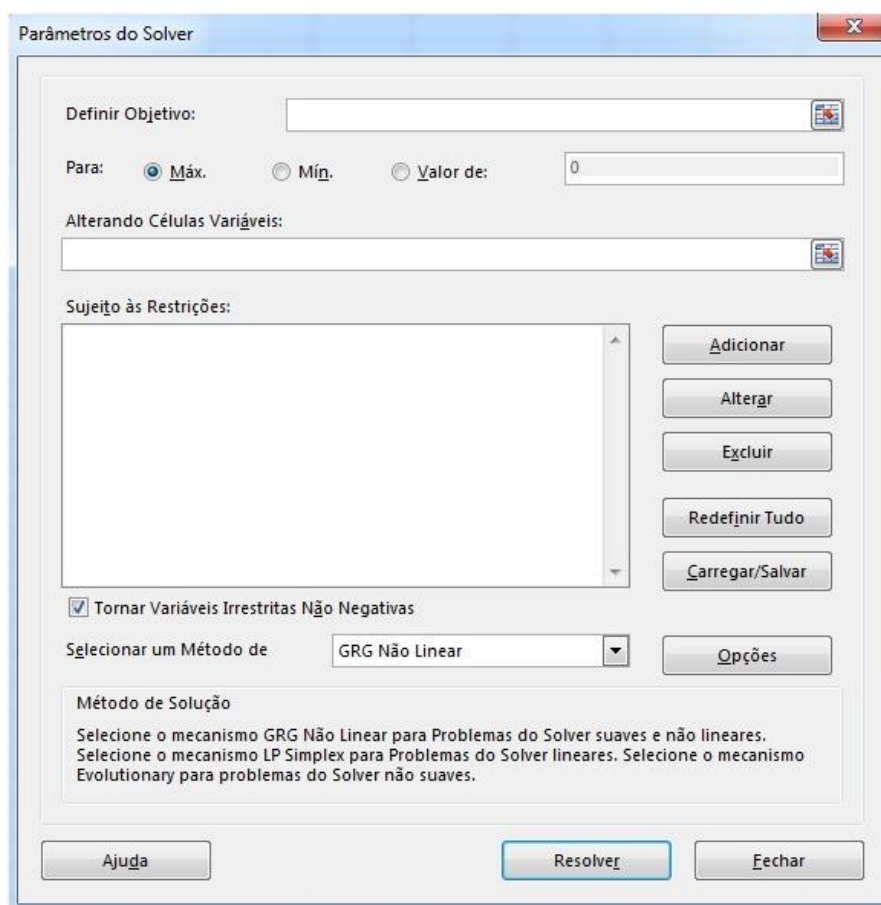


FIGURA 3 - CAIXA DE DIÁLOGO “PARÂMETROS DO *SOLVER*”

Para resolver um problema iterativo, 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 das células variáveis e da 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. Especificações do método escolhido (e.g., exatidão, tolerância, tempo máximo de execução, número máximo de iterações, etc.) surgem quando o usuário clica no botão “Opções” na janela da Figura 3. 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:

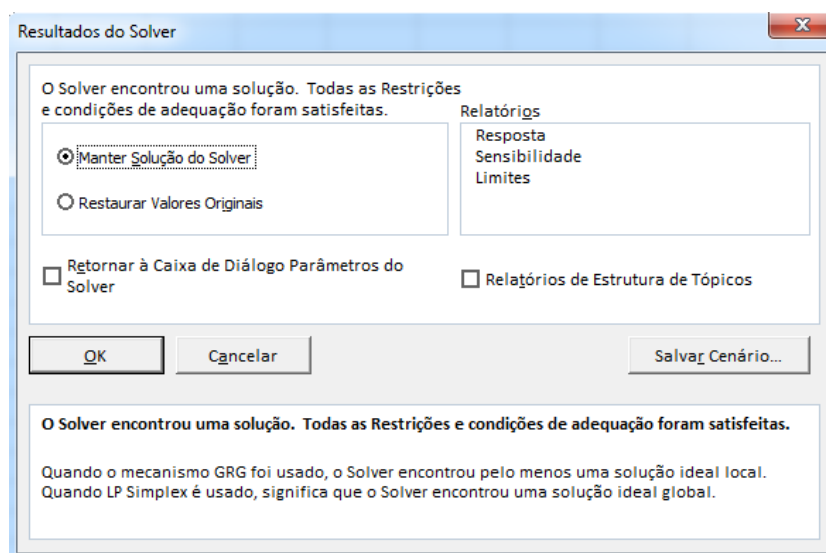


FIGURA 4 - CAIXA DE DIÁLOGO "RESULTADOS DO SOLVER"

2.2 Instalação

A Figura 5 ilustra os arquivos presentes no pacote de distribuição do *XSEOS*:

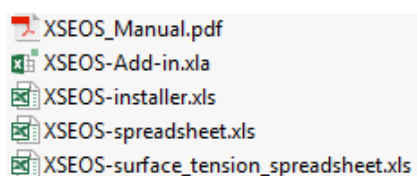


FIGURA 5 - ARQUIVOS RELACIONADOS AO XSEOS

O arquivo “XSEOS_Manual.pdf” é um tutorial contendo informações relativas à ferramenta, a maioria das quais serão apresentadas no presente material. É importante ressaltar, porém, que os equacionamentos dos métodos disponíveis na biblioteca não serão apresentados aqui; eles podem ser visualizados no referido arquivo. O arquivo “XSEOS-spreadsheet.xls” contém inúmeros exemplos ilustrativos da utilização dos diferentes métodos presentes na ferramenta. Embora alguns exemplos sejam resolvidos no presente tutorial, é sugerida uma análise detalhada da planilha disponibilizada pelos autores. O arquivo “XSEOS-surface_tension_spreadsheet.xls” contém exemplos de cálculos de equilíbrio de fases nos quais os efeitos de tensão superficial são levados em consideração. Estes cálculos não serão abordados aqui, uma vez que fogem do escopo deste tutorial. O arquivo “XSEOS-installer.xls” é utilizado na instalação da biblioteca na versão 2003 do MS-Excel®. O arquivo “XSEOS-Add-in.xla” será utilizado para instalação da ferramenta em versões mais recentes deste software.

A instalação da biblioteca *XSEOS* ocorre de forma similar à instalação do *Solver*. Para a versão MS-Office-2013®, o seguinte procedimento pode ser seguido⁴:

Passo 1: Desfragmente o arquivo de instalação “XSEOS.rar” em um diretório de sua escolha.

Passo 2: Abra o MS-Excel®.

Passo 3: Clique na guia “Arquivo”.

Passo 4: Clique em “Opções” e, em seguida, na opção “Central de Confiabilidade”.

Passo 5: Clique no botão “Configurações da Central de Confiabilidade”. Na categoria “Suplementos”, certifique-se que todas as opções estejam desabilitadas.

⁴ Para as versões 2007 e 2010, o procedimento é similar. Para a versão 2003, sugere-se consultar o arquivo “XSEOS_Manual.pdf”

Passo 6: Na janela “Opções do Excel”, selecione a categoria “Suplementos”. Verifique se a opção “Suplementos do Excel” está selecionada em “Gerenciar” e clique em “Ir”.

Passo 7: Na janela “Suplementos”, clique em “Procurar” e busque o arquivo “XSEOS-Add-in.xla” no diretório definido no **Passo 1**. Em seguida, clique em “OK” e retorne à janela principal do Excel.

Passo 8: Feche o MS-Excel®.

Feito este procedimento, as funções disponíveis no pacote *XSEOS* estarão disponíveis sempre que o MS-Excel® for aberto. Para instruções acerca da desinstalação do *XSEOS*, sugere-se consultar a página de suporte aos usuários do pacote Office⁵.

2.3 Métodos disponíveis

Uma vez instalada a biblioteca *XSEOS*, o usuário poderá chamar funções para cálculos de propriedades termodinâmicas diretamente no ambiente da planilha eletrônica. Os modelos de energia livre de Gibbs em excesso disponíveis na biblioteca são apresentados na primeira coluna da Tabela 2. A segunda coluna faz alusão à sintaxe de chamada do modelo na célula da planilha eletrônica:

TABELA 2 - MODELOS PARA GE DISPONÍVEIS

Modelo (G^E)
Margules (2, 3 ou 4 parâmetros)
Solução regular
Flory-Huggins
Wilson
TK-Wilson
NRTL
UNIQUAC
UNIFAC (Original)
UNIFAC (Dortmund)

A Tabela 3 apresenta as propriedades que podem ser calculadas a partir das funções implementadas:

⁵ Disponível em < <https://support.office.com/> >

TABELA 3 - PROPRIEDADES DISPONÍVEIS POR MODELOS DE GE

Propriedade	Sigla	Convenção (nome)
Energia livre de Gibbs (molar)	G^E/RT	<i>nomemodeloxs1(parâmetros)</i>
Entalpia (molar)	H^E/RT	<i>nomemodeloxs2(parâmetros)</i>
Entropia (molar)	S^E/R	<i>nomemodeloxs3(parâmetros)</i>
Capacidade calorífica (molar)	C_p^E/R	<i>nomemodeloxs4(parâmetros)</i>
Coefficiente de atividade	$\ln \gamma_i$	<i>nomemodelo(parâmetros)</i>

Obviamente, os cálculos a serem efetuados dependem do modelo escolhido. Os valores para as quatro primeiras propriedades da Tabela 2, denotadas por *nomemodeloxs1*, *nomemodeloxs2*, *nomemodeloxs3* e *nomemodeloxs4* são feitos a partir da mesma função: *nomemodeloxs*. Os índices “1, 2, 3 e 4” fazem alusão à célula em que o valor da propriedade será retornado. Funções que retornam mais de um valor são denominadas *funções vetor*. Portanto, para calcular os valores de G^E/RT , H^E/RT , S^E/R e C_p^E/R , o usuário deve selecionar quatro células vizinhas na planilha eletrônica (e.g., intervalo “A1:A4”). Com as células selecionadas, deve-se digitar a seguinte sintaxe: *nomemodeloxs(parâmetros)*⁶. Em seguida, deve-se pressionar de forma simultânea os botões “CTRL + SHIFT + ENTER”. Feito isto, o valor de G^E/RT será retornado na célula “A1”; H^E/RT em “A2”; S^E/R em “A3” e C_p^E/R em “A4”. Para o cálculo de $\ln(\gamma_i)$ para todos os componentes presentes na mistura, o procedimento é similar. As funções implementadas para os cálculos dos coeficientes de atividade das espécies também são do tipo *vetor*: elas retornam um número de valores para γ_i igual ao número de componentes presentes na mistura. Portanto, antes de aplicar a sintaxe genérica de utilização da função [*nomemodelo(parâmetros)*], o usuário deve selecionar um número de células igual ao número de coeficientes de atividade a serem calculados; em seguida, deve-se pressionar simultaneamente “CTRL + SHIFT + ENTER”.

As equações de estado presentes disponíveis na biblioteca são apresentados na primeira coluna da Tabela 4.

⁶ Nessa, o termo *nomemodelo* corresponde à convenção de nome para o método selecionado na Tabela 2 (e.g., margules, regsol, tkwilson, nrtl, etc.). Uma vez que cada modelo possui parâmetros de entrada diferentes, o termo (*parâmetros*) desta sintaxe difere entre os métodos. Para saber quais os parâmetros de entrada a serem aplicados ao modelo, sugere-se que o leitor consulte o equacionamento do método presente no arquivo “XSEOS_Manual.pdf”. Conforme veremos nos exemplos resolvidos, também pode-se inferir sobre o termo (*parâmetros*) no momento de utilização da função.

TABELA 4 - EQUAÇÕES DE ESTADO DISPONÍVEIS

Equação de estado
van der Waals
Redlich-Kwong
Soave-Redlich-Kwong
Peng-Robinson (PR)
Stryjek-Vera
Predictive Soave-Redlich-Kwong
Mattedi-Tavares-Castier (MTC)

A Tabela 5 apresenta as propriedades que podem ser calculadas a partir das funções implementadas.

TABELA 5 - PROPRIEDADES DISPONÍVEIS POR EQUAÇÕES DE ESTADO

Propriedade	Sigla	Convenção (nome)
Espécies líquidas (estado puro)		
Pressão	P	<i>nomeequaçãoP(parâmetros)</i>
Densidade molar	ρ	<i>nomeequaçãosoundspeedl1(parâmetros)</i>
-	$(\partial P / \partial \rho)_{T,x}$	<i>nomeequaçãosoundspeedl2(parâmetros)</i>
-		<i>nomeequaçãosoundspeedl3(parâmetros)</i>
-	$(\partial P / \partial T)_{V,x}$	<i>nomeequaçãosoundspeedl4(parâmetros)</i>
Coefficiente de fugacidade	$\ln \phi$	<i>nomeequaçãooresl1(parâmetros)</i>
Entalpia	H^R/RT	<i>nomeequaçãooresl2(parâmetros)</i>
Entropia	S^R/R	<i>nomeequaçãooresl3(parâmetros)</i>
Calor específico	C_P^R/R	<i>nomeequaçãooresl4(parâmetros)</i>
Espécies líquidas (em mistura)		
Coefficiente de fugacidade	$\ln \phi_i$	<i>nomeequaçãolnphil(parâmetros)</i>
Espécies gasosas (estado puro)		
Pressão	P	<i>nomeequaçãoP(parâmetros)</i>
Densidade molar	ρ	<i>nomeequaçãosoundspeedv1(parâmetros)</i>
-	$(\partial P / \partial \rho)_{T,x}$	<i>nomeequaçãosoundspeedv2(parâmetros)</i>
-		<i>nomeequaçãosoundspeedv3(parâmetros)</i>
-	$(\partial P / \partial T)_{V,x}$	<i>nomeequaçãosoundspeedv4(parâmetros)</i>
Coefficiente de fugacidade	$\ln \phi$	<i>nomeequaçãooresv1(parâmetros)</i>

Entalpia	H^R/RT	<i>nomeequaçoressv2(parâmetros)</i>
Entropia	S^R/R	<i>nomeequaçoressv3(parâmetros)</i>
Calor específico	C_P^R/R	<i>nomeequaçoressv4(parâmetros)</i>
Espécies gasosas (em mistura)		
Coefficiente de fugacidade	$\ln\phi_i$	<i>nomeequaçãolnphiv(parâmetros)</i>

Similarmente ao que foi apresentado anteriormente, algumas propriedades são retornadas pela aplicação de uma mesma função *vetor*. É o caso, por exemplo da aplicação da função *nomeequaçãosoundspeedl1(parâmetros)*. Da tabela acima, vê-se que ela pode retornar quatro propriedades ⁷, cujos nomes são denotados por: *nomeequaçãosoundspeedl1*, *nomeequaçãosoundspeedl2*, *nomeequaçãosoundspeedl3* e *nomeequaçãosoundspeedl4*. Similarmente ao que foi apresentado anteriormente, os índices “1, 2, 3 e 4” apenas denotam a posição da célula em que a propriedade será retornada. É interessante ressaltar que, assim como no cálculo de coeficientes de atividade, as funções a serem usadas para cálculos de coeficientes de fugacidade de espécies em misturas⁸ retornam um número de valores para $\ln(\hat{\phi}_i^L)$ ou $\ln(\hat{\phi}_i^V)$ igual ao número de componentes presentes na mistura líquida ou vapor, respectivamente.

Na seção seguinte, serão resolvidos alguns exemplos para ilustrar o uso das funções apresentadas nas Tabelas 3 e 5 no cálculo de equilíbrio de fases de substâncias puras e de misturas.

2.4 Aplicações

2.4.1 Exemplo 1 - ELV: acetona (1) + metanol (2) a 328,15 K.

A seguir é apresentado um conjunto de dados do ELV para o sistema acetona (1)/metanol(2) a 55 °C (FRESHWATER; PIKE, 1967):

TABELA 6 - DADOS EXP. (ELV) – SISTEMA: ACETONA (1) + METANOL (2) A 55°C

P [kPa]	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂
68,728	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
72,278	0,0287	0,9713	0,0647	0,9353
75,259	0,0570	0,9430	0,1295	0,8705
77,524	0,0858	0,9142	0,1848	0,8152

⁷ Estes valores são relativos ao cálculo da velocidade do som em meios líquidos por meio de equações de estado.

⁸ *nomeequaçãolnphil(parâmetros)* e *nomeequaçãolnphiv(parâmetros)*

P [kPa]	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂
78,951	0,1046	0,8954	0,2190	0,7810
82,528	0,1452	0,8548	0,2694	0,7306
86,762	0,2173	0,7827	0,3633	0,6367
90,008	0,2787	0,7213	0,4184	0,5816
93,206	0,3579	0,6421	0,4779	0,5221
95,017	0,4050	0,5950	0,5135	0,4865
96,365	0,4480	0,5520	0,5512	0,4488
97,646	0,5052	0,4948	0,5844	0,4156
98,462	0,5432	0,4568	0,6174	0,3826
99,811	0,6332	0,3668	0,6772	0,3228
99,95	0,6605	0,3395	0,6926	0,3074
100,278	0,6945	0,3055	0,7124	0,2876
100,467	0,7327	0,2673	0,7383	0,2617
100,999	0,7752	0,2248	0,7729	0,2271
101,059	0,7922	0,2078	0,7876	0,2124
99,877	0,9080	0,0920	0,8959	0,1041
99,799	0,9448	0,0552	0,9336	0,0664
96,885	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000

- Encontre os valores das constantes de Margules (3 parâmetros) que fornecem o melhor ajuste dos dados e prepare um diagrama P - x - y com os dados experimentais e os calculados. Discuta as interações ocorrentes na fase líquida para este sistema.
- Para toda a faixa de composições acima, obtenha um gráfico da energia livre de Gibbs calculado pelo método do item anterior e compare-o com o gráfico obtido de posse dos valores experimentais.
- Os dados reportados pelos autores são termodinamicamente consistentes com a equação de Gibbs-Duhem?

RESOLUÇÃO:

Para resolver este item, foi utilizada a planilha “Dados - 2.4.1 - a) e b)” do arquivo “Aplicações.xls”. Foi aplicada a formulação γ - ϕ do ELV apresentada na Equação (31). Uma vez que os dados experimentais foram todos obtidos a baixas pressões, foi assumido que a fase gasosa presente no equilíbrio se comporta como uma mistura ideal. Portanto, os valores de $\widehat{\phi}_1^v$ e $\widehat{\phi}_2^v$ puderam ser igualados à unidade. Desta forma, foi utilizada a seguinte relação equilíbrio:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \gamma_i^L(T, x) \quad (33)$$

Os valores de pressão de vapor para os componentes em equilíbrio foram fornecidos na Tabela 6. Para as condições $x_1 = 0$ e $x_1 = 1$, $P = P_2^{sat}$ e $P = P_1^{sat}$, respectivamente. A equação do método de Margules implementada no XSEOS pode ser vista no arquivo “XSEOS_Manual.pdf”:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{x_1 x_2}{RT} [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2] \quad (34)$$

a) Para todo o intervalo de composição dos dados experimentais, foram calculados os valores de γ_1 e γ_2 utilizando a função *margules* presente na biblioteca *XSEOS*. Inicialmente, foram determinados “chutes” iniciais para as constantes A , B e C . Em seguida, foi utilizado o *Solver* para regredir seus novos valores. A otimização das constantes foi efetuada a partir da minimização da seguinte função objetivo:

$$F = \sum_{i=1}^{N^o \text{ dados}} (P_{calc_i} - P_{exp_i})^2 \quad (35)$$

Onde P_{exp_i} é o valor da pressão experimental i fornecida na Tabela 6. Os valores de P_{calc_i} foram obtidos a partir de cálculos de pressão de bolha (*BOL P*) utilizando a Equação (33): $P_{calc} = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$. Inicialmente, foram calculados os valores de γ_i experimentais, obtidos da Equação (33), e de $\frac{G^E}{RT}$, obtidos da relação de soma: $\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2)$. Os valores são apresentados a seguir:

	A	B	C	D	E	F	G	H
8	Valores experimentais							
9	Artigo				Relações equilíbrio			
10	P [kPa]	x_1	x_2	γ_1	γ_2	γ_1	γ_2	G^E/RT [J/mol]
11	68,728	0	1	0	1	-	1	0,0000
12	72,278	0,0287	0,9713	0,0647	0,9353	1,682	1,013	0,0272
13	75,259	0,057	0,943	0,1295	0,8705	1,765	1,011	0,0425
14	77,524	0,0858	0,9142	0,1848	0,8152	1,723	1,006	0,0520
15	78,951	0,1046	0,8954	0,219	0,781	1,706	1,002	0,0576
16	82,528	0,1452	0,8548	0,2694	0,7306	1,580	1,026	0,0887
17	86,762	0,2173	0,7827	0,3633	0,6367	1,497	1,027	0,1085
18	90,008	0,2787	0,7213	0,4184	0,5816	1,395	1,056	0,1320
19	93,206	0,3579	0,6421	0,4779	0,5221	1,285	1,103	0,1524
20	95,017	0,405	0,595	0,5135	0,4865	1,243	1,130	0,1612
21	96,365	0,448	0,552	0,5512	0,4488	1,224	1,140	0,1628
22	97,646	0,5052	0,4948	0,5844	0,4156	1,166	1,193	0,1650
23	98,462	0,5432	0,4568	0,6174	0,3826	1,155	1,200	0,1616
24	99,811	0,6332	0,3668	0,6772	0,3228	1,102	1,278	0,1514
25	99,95	0,6605	0,3395	0,6926	0,3074	1,082	1,317	0,1453
26	100,278	0,6945	0,3055	0,7124	0,2876	1,062	1,374	0,1385
27	100,467	0,7327	0,2673	0,7383	0,2617	1,045	1,431	0,1280
28	100,999	0,7752	0,2248	0,7729	0,2271	1,039	1,485	0,1188
29	101,059	0,7922	0,2078	0,7876	0,2124	1,037	1,503	0,1135
30	99,877	0,908	0,092	0,8959	0,1041	1,017	1,644	0,0612
31	99,799	0,9448	0,0552	0,9336	0,0664	1,018	1,747	0,0475
32	96,885	1	0	1	0	1	-	0,0000

FIGURA 6 - EXERCÍCIO 1-A) – SOLUÇÃO – PARTE 1

A função *margules* requer a especificação de parâmetros de entrada para que possa retornar o vetor $\ln(\gamma_i)$. Para saber quais os parâmetros de entrada dessa função, pode-se selecionar uma célula qualquer e digitar “=margules(“. A partir daí, pressionando-se “CTRL + SHIFT + A”, surgem os nomes das variáveis de entrada a serem especificados. Veja:

=margules(rcell;TCell;xcells;parametercells)

FIGURA 7 - EXERCÍCIO 1-A) – SOLUÇÃO – PARTE 2

Na figura anterior, *rcell* e *TCell* denotam as células contendo valores para *R* e *T*. O termo *xcells* denota o intervalo de composição cujos valores correspondentes de $\ln(\gamma_i)$ serão calculados. O termo *parametercells* denota o intervalo contendo os parâmetros *A*, *B* e *C* de Margules. Conforme ilustrado na figura a seguir, foram fornecidos valores iniciais: *A* = 100, *B* = 100 e *C* = 10. Os seguintes resultados iniciais foram obtidos:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	Parâmetros gerais																
2	Parâmetro	Valor															
3	R [J/molK]	8,314															
4	T [K]	328,15															
5	A	100															
6	B	100															
7	C	10															
8																	
9	Valores experimentais								Valores calculados								
10	Artigo				Relações equilíbrio			XSEOS				Relações de equilíbrio				Solver	
11	P [kPa]	x₁	x₂	y₁	y₂	y₁	y₂	G^E/RT	lnγ₁	lnγ₂	Y₁	Y₂	P [kPa]	Y₁	Y₂	G^E/RT [J/mol]	(Pcalc - Pexp)²
12	68,728	0	1	0	1	-	1	0,000	0,004	0,000	1,004	1,000	68,728	0,000	1,000	0,000	0,000
13	72,278	0,0287	0,9713	0,0647	0,9353	1,6818	1,0127	0,0272	0,007	0,000	1,007	1,000	69,552	0,039	0,961	0,000	7,432
14	75,259	0,0570	0,9430	0,1295	0,8705	1,7648	1,0108	0,0425	0,009	0,000	1,009	1,000	70,374	0,074	0,926	0,000	23,861
15	77,524	0,0858	0,9142	0,1848	0,8152	1,7234	1,0058	0,0520	0,012	0,000	1,012	1,000	71,220	0,108	0,892	0,001	39,737
16	78,951	0,1046	0,8954	0,2190	0,7810	1,7061	1,0020	0,0576	0,013	0,000	1,013	1,000	71,777	0,130	0,870	0,001	51,466
17	82,528	0,1452	0,8548	0,2694	0,7306	1,5804	1,0263	0,0887	0,016	-0,001	1,016	0,999	72,989	0,173	0,827	0,002	90,986
18	86,762	0,2173	0,7827	0,3633	0,6367	1,4972	1,0269	0,1085	0,019	-0,002	1,019	0,998	75,167	0,247	0,753	0,003	134,434
19	90,008	0,2787	0,7213	0,4184	0,5816	1,3947	1,0560	0,1320	0,021	-0,002	1,021	0,998	77,036	0,306	0,694	0,004	168,277
20	93,206	0,3579	0,6421	0,4779	0,5221	1,2846	1,1027	0,1524	0,021	-0,002	1,021	0,998	79,445	0,380	0,620	0,006	189,353
21	95,017	0,4050	0,5950	0,5135	0,4865	1,2435	1,1304	0,1612	0,021	-0,002	1,021	0,998	80,870	0,422	0,578	0,007	200,146
22	96,365	0,4480	0,5520	0,5512	0,4488	1,2238	1,1400	0,1628	0,020	-0,001	1,020	0,999	82,160	0,459	0,541	0,008	201,788
23	97,646	0,5052	0,4948	0,5844	0,4156	1,1659	1,1933	0,1650	0,018	0,000	1,018	1,000	83,856	0,510	0,490	0,009	190,177
24	98,462	0,5432	0,4568	0,6174	0,3826	1,1551	1,1999	0,1616	0,017	0,002	1,017	1,002	84,966	0,544	0,456	0,010	182,132
25	99,811	0,6332	0,3668	0,6772	0,3228	1,1018	1,2781	0,1514	0,013	0,007	1,013	1,007	87,537	0,623	0,377	0,011	150,647
26	99,95	0,6605	0,3395	0,6926	0,3074	1,0818	1,3168	0,1453	0,012	0,010	1,012	1,010	88,298	0,648	0,352	0,011	135,765
27	100,278	0,6945	0,3055	0,7124	0,2876	1,0617	1,3736	0,1385	0,010	0,013	1,010	1,013	89,233	0,678	0,322	0,011	121,997
28	100,467	0,7327	0,2673	0,7383	0,2617	1,0449	1,4312	0,1280	0,008	0,018	1,008	1,018	90,264	0,712	0,288	0,011	104,092
29	100,999	0,7752	0,2248	0,7729	0,2271	1,0394	1,4846	0,1188	0,006	0,024	1,006	1,024	91,389	0,748	0,252	0,010	92,361
30	101,059	0,7922	0,2078	0,7876	0,2124	1,0370	1,5030	0,1135	0,005	0,027	1,005	1,027	91,831	0,764	0,236	0,010	85,156
31	99,877	0,9080	0,0920	0,8959	0,1041	1,0171	1,6444	0,0612	0,001	0,050	1,001	1,052	94,731	0,882	0,118	0,006	26,485
32	99,799	0,9448	0,0552	0,9336	0,0664	1,0179	1,7467	0,0475	0,000	0,060	1,000	1,062	95,609	0,918	0,082	0,004	17,557
33	96,885	1	0	1	0	1	-	0,000	0,000	0,077	1,000	1,080	96,885	1,000	0,000	0,000	0,000
34																SOMA	2213,85

FIGURA 8 - EXERCÍCIO 1-A) – SOLUÇÃO – PARTE 3

Para a obtenção dos valores ilustrados nas colunas “**Valores Calculados**”, o seguinte procedimento pode ser seguido:

- 1) Selecione o intervalo “I12:J12” e digite =margules(\$B\$3;\$B\$4;B12:C12;\$B\$5:\$B\$7). Perceba que, neste caso, *rcell* = “B3”, *TCell* = “B4”, *xcells* = “B12:C12” e *parametercells* = “B5:B7”. O operador \$ não deve estar presente no intervalo de *xcells*, uma vez que a composição varia entre os pontos experimentais. Em seguida, pressione “CTRL + SHIFT + ENTER”. Mantenha este intervalo selecionado e arraste a fórmula para as células seguintes.

- 2) Neste ponto, não é mais necessário utilizar o *XSEOS*. De agora em diante, somente relações algébricas serão utilizadas. Os valores de γ_1 e γ_2 provêm diretamente da exponenciação dos valores de $\ln(\gamma_1)$ e $\ln(\gamma_2)$. O valor calculado para a pressão de bolha provém de $P = x_1\gamma_1P_1^{sat} + x_2\gamma_2P_2^{sat}$. Para calcular a composição da bolha de vapor em cada ponto, utiliza-se a Equação (33): $y_1 = \frac{x_1P_1^{sat}\gamma_1^L(T,x)}{P}$. Finalmente, da relação de soma, obtém-se $\frac{G^E}{RT} = x_1\ln(\gamma_1) + x_2\ln(\gamma_2)$.
- 3) Note que a coluna **Solver** contém os valores dos quadrados das diferenças entre as pressões de bolha calculadas e experimentais. O somatório desses valores corresponde à função F da Equação (35), cujo valor inicial obtido foi de 2213,85. Portanto, a minimização de F gera os parâmetros da equação de Margules que fornecem o melhor ajuste dos dados.

Desta forma, foi acionado o *Solver* para minimizar o valor presente na célula “Q34”. Neste caso, a minimização ocorreu por alteração dos valores das constantes de Margules, presentes no intervalo “B5:B7”. Foi inserida uma restrição sobre todos os valores das coluna “Q”, de forma a tornar as diferenças entre as pressões de bolha calculadas e experimentais iguais a zero, tal qual ilustrado na Figura 9.

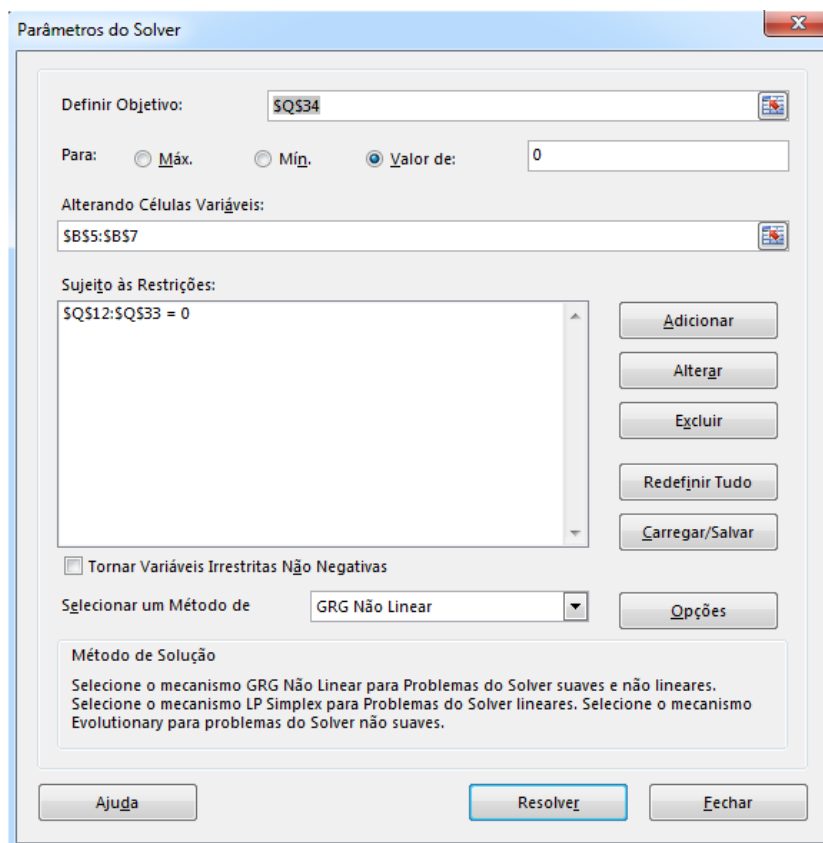


FIGURA 9 - EXERCÍCIO 1-A) – SOLUÇÃO – PARTE 4

Perceba que foi desmarcada a opção “Tornar Variáveis Irrestritas Não-Negativas”, uma vez que os parâmetros A , B e C podem assumir valores negativos. Após a minimização, foi obtido um valor de $F = 2,53^9$. Os valores finais obtidos para os parâmetros de Margules foram:

⁹ A posterior utilização do *Solver* poderia ter minimizado ainda mais este valor. Entretanto, isto não foi realizado.

	A	B
1	Parâmetros gerais	
2	Parâmetro	Valor
3	R [J/molK]	8,314
4	T [K]	328,15
5	A	1792,0401
6	B	83,4794
7	C	41,5433

FIGURA 10 - EXERCÍCIO 1-A) – SOLUÇÃO – PARTE 5

A Figura 11 ilustra a comparação entre os dados experimentais e calculados.

Experimentais			Margules	
x_1	P [kPa]	y_1	P [kPa]	y_1
0,0000	68,728	0,0000	68,728	0,0000
0,0287	72,278	0,0647	71,884	0,0705
0,0570	75,259	0,1295	74,719	0,1299
0,0858	77,524	0,1848	77,350	0,1835
0,1046	78,951	0,2190	78,942	0,2150
0,1452	82,528	0,2694	82,075	0,2732
0,2173	86,762	0,3633	86,756	0,3614
0,2787	90,008	0,4184	90,008	0,4220
0,3579	93,206	0,4779	93,400	0,4894
0,4050	95,017	0,5135	95,058	0,5238
0,4480	96,365	0,5512	96,367	0,5538
0,5052	97,646	0,5844	97,836	0,5933
0,5432	98,462	0,6174	98,651	0,6180
0,6332	99,811	0,6772	100,097	0,6767
0,6605	99,950	0,6926	100,402	0,6958
0,6945	100,278	0,7124	100,691	0,7183
0,7327	100,467	0,7383	100,891	0,7449
0,7752	100,999	0,7729	100,943	0,7724
0,7922	101,059	0,7876	100,909	0,7847
0,9080	99,877	0,8959	99,656	0,8867
0,9448	99,799	0,9336	98,784	0,9195
1,0000	96,885	1,0000	96,885	1,0000

FIGURA 11 - EXERCÍCIO 1-A) – SOLUÇÃO – PARTE 6

Finalmente, os gráficos P - x - y experimentais e calculados foram obtidos:

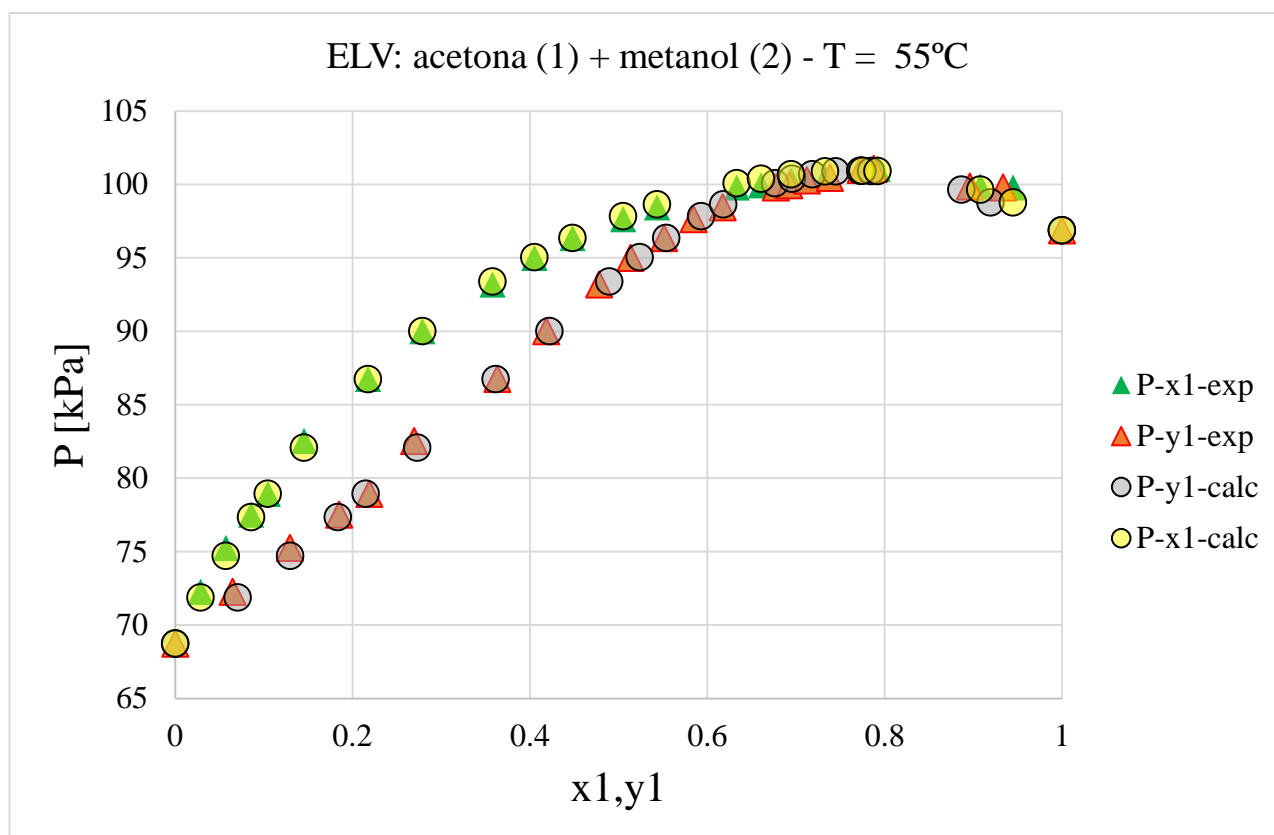


FIGURA 12 - EXERCÍCIO 1-A) – SOLUÇÃO – PARTE 7

De posse do gráfico acima e dos valores da Figura 11, pode-se concluir que os parâmetros da equação de Margules foram regredidos de forma satisfatória, podendo esta equação ser utilizada na descrição do ELV para o sistema na condição de temperatura especificada. Perceba que, nesta, o sistema exibe um azeótropo de máxima pressão nas proximidades de fração molar igual a 0,8 para a acetona. É esperado, portanto, que os valores de pressão de bolha calculados sejam superiores àqueles preditos pela Lei de Raoult. A nível microscópico, isto indica que as interações ocorrentes entre moléculas similares superam (em termos energéticos) aquelas que ocorrem entre moléculas não-similares. Como exercício, comprove este fato plotando no gráfico anterior os valores calculados de P - x - y pela lei de Raoult.

b) Para resolver este item, foi utilizada a planilha “Dados - 2.4.1 - a) e b)” do arquivo “Aplicações.xls”. Embora os valores finais de G^E/RT já tivessem sido obtidos da relação de soma aplicando os valores de coeficientes de atividade calculados por Margules (com os parâmetros da Figura 10), foi utilizada a função *margulesxs* para resolver este item. Conforme visto na Tabela 3, esta função também retorna os valores de H^E/RT , S^E/R e C_p^E/R . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 13.

	T	U	V	W	X	Y
9			Valores calculados			
10	x₁	x₂	XSEOS			
11			G^E/RT	H^E/RT	S^E/R	C_p^E/RT
12	0,0000	1,0000	0	0	0	0
13	0,0287	0,9713	0,017884	0,017884	0	0
14	0,0570	0,9430	0,034492	0,034492	0	0
15	0,0858	0,9142	0,050354	0,050354	0	0
16	0,1046	0,8954	0,060145	0,060145	0	0
17	0,1452	0,8548	0,079783	0,079783	0	0
18	0,2173	0,7827	0,109603	0,109603	0	0
19	0,2787	0,7213	0,129921	0,129921	0	0
20	0,3579	0,6421	0,149233	0,149233	0	0
21	0,4050	0,5950	0,157016	0,157016	0	0
22	0,4480	0,5520	0,16169	0,16169	0	0
23	0,5052	0,4948	0,164274	0,164274	0	0
24	0,5432	0,4568	0,163671	0,163671	0	0
25	0,6332	0,3668	0,154702	0,154702	0	0
26	0,6605	0,3395	0,149846	0,149846	0	0
27	0,6945	0,3055	0,142378	0,142378	0	0
28	0,7327	0,2673	0,132079	0,132079	0	0
29	0,7752	0,2248	0,118204	0,118204	0	0
30	0,7922	0,2078	0,11193	0,11193	0	0
31	0,9080	0,0920	0,057803	0,057803	0	0
32	0,9448	0,0552	0,036305	0,036305	0	0
33	1,0000	0,0000	0	0	0	0

FIGURA 13 - EXERCÍCIO 1-B) – SOLUÇÃO – PARTE 1

Para a obtenção dos valores ilustrados nas colunas “**Valores Calculados**”, o seguinte procedimento pode ser seguido:

- 1) Selecione o intervalo “V12:Y12” e digite `=margulesxs(B3;B4;T12:U12;B5:B7)`. Perceba que, neste caso, *rcell* = “B3”, *TCell* = “B4”, *xcells* = “T12:U12” e *parametercells* = “B5:B7” (Veja a Figura 10)
- 2) Em seguida, pressione “CTRL + SHIFT + ENTER”. Mantenha este intervalo selecionado e arraste a fórmula para os outros pontos experimentais.

Finalmente, foram comparados graficamente os valores de G^E/RT experimentais (coluna *H* da Figura 6) com os calculados (coluna *V* da Figura 13).

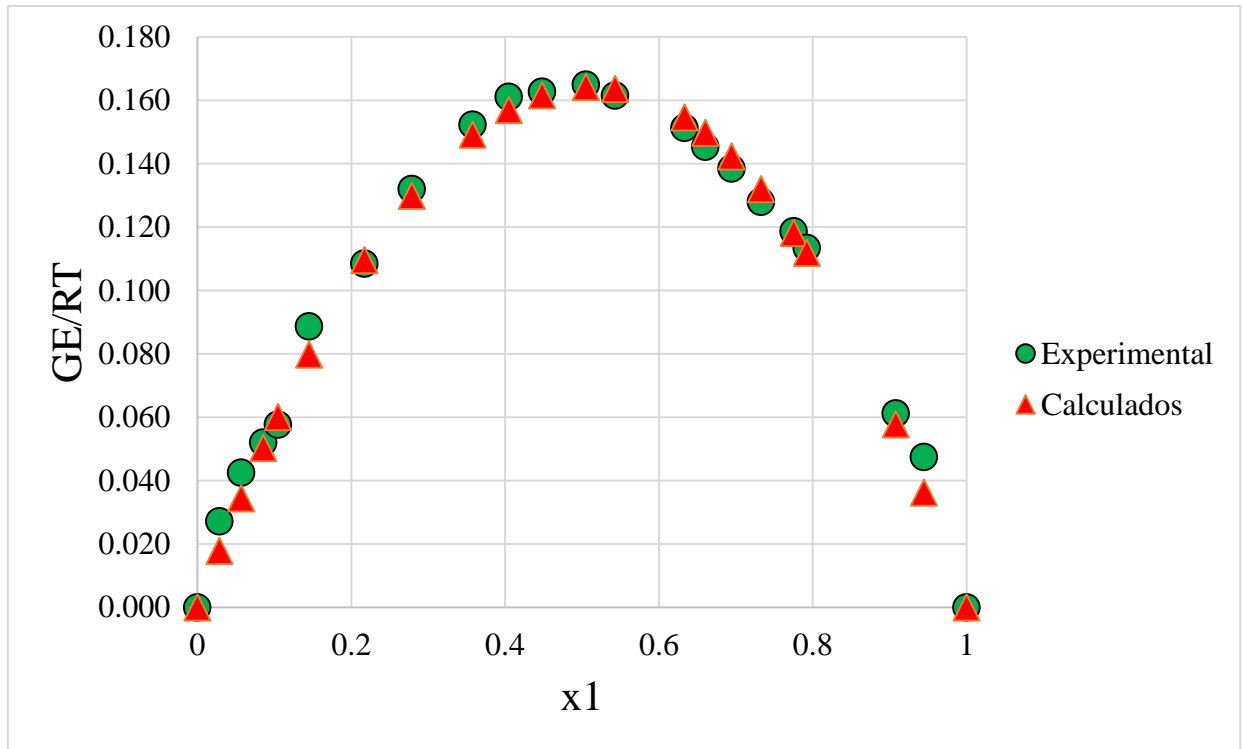


FIGURA 14 - EXERCÍCIO 1-B) – SOLUÇÃO – PARTE 2

Perceba que o modelo calculou valores iguais para G^E/RT e H^E/RT . Portanto, era esperado que os valores calculados para S^E/R fossem nulos, dado que $\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{S^E}{R}$. Os valores obtidos para C_p^E/R também eram esperados, dado que as seguintes relações são válidas: $S^E = -\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P,x}$ e $C_p^E = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P,x}$.

c) Para resolver este item, foi utilizada a planilha “Dados - 2.4.1 - c)” do arquivo “Aplicações.xls”. De posse da equação de Gibbs-Duhem, pode-se mostrar que, para um sistema binário à P e T constantes¹⁰, a seguinte relação matemática deve ser obedecida pelos dados experimentais:

$$\int_0^1 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 = 0 \quad (36)$$

Portanto, para inferir acerca da consistência dos dados, foi analisado o comportamento da função $\ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)$ ao longo do intervalo de composição. De posse dos valores experimentais (Figura 6), a integral da Equação (36) foi aproximada pelo método dos trapézios:

$$\int_0^1 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 = \sum_{i=1}^{N^o \text{ trapézios}} \left[\ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{i+1} + \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_i \right] \frac{[x_{i+1} - x_i]}{2} \quad (37)$$

¹⁰ Neste caso, os dados são à T constante e P variável. Entretanto, a baixas pressões, os valores de coeficientes de atividade não são fortemente afetados por P e a Equação (36) foi considerada válida

A aplicação da equação anterior para os dados experimentais do problema em questão gerou os resultados apresentados a seguir:

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Parâmetros - G^E/RT vs x_1							
2	A	-0,6336						
3	B	0,6364						
4	C	0,0042						
5								
6	Valores experimentais							
7	Artigo	Relações equilíbrio						Áreas (trapézios)
8	x_1	x_2	y_1	y_2	$\ln y_1$	$\ln y_2$	$\ln(y_1/y_2)$	
9	0	1	1,890	1	0,636	0	0,636	-0,016
10	0,0287	0,9713	1,682	1,013	0,520	0,013	0,507	-0,015
11	0,057	0,943	1,765	1,011	0,568	0,011	0,557	-0,016
12	0,0858	0,9142	1,723	1,006	0,544	0,006	0,539	-0,010
13	0,1046	0,8954	1,706	1,002	0,534	0,002	0,532	-0,020
14	0,1452	0,8548	1,580	1,026	0,458	0,026	0,432	-0,029
15	0,2173	0,7827	1,497	1,027	0,404	0,027	0,377	-0,020
16	0,2787	0,7213	1,395	1,056	0,333	0,054	0,278	-0,017
17	0,3579	0,6421	1,285	1,103	0,250	0,098	0,153	-0,006
18	0,405	0,595	1,243	1,130	0,218	0,123	0,095	-0,004
19	0,448	0,552	1,224	1,140	0,202	0,131	0,071	-0,001
20	0,5052	0,4948	1,166	1,193	0,153	0,177	-0,023	0,001
21	0,5432	0,4568	1,155	1,200	0,144	0,182	-0,038	0,008
22	0,6332	0,3668	1,102	1,278	0,097	0,245	-0,148	0,005
23	0,6605	0,3395	1,082	1,317	0,079	0,275	-0,197	0,008
24	0,6945	0,3055	1,062	1,374	0,060	0,317	-0,258	0,011
25	0,7327	0,2673	1,045	1,431	0,044	0,358	-0,315	0,014
26	0,7752	0,2248	1,039	1,485	0,039	0,395	-0,357	0,006
27	0,7922	0,2078	1,037	1,503	0,036	0,407	-0,371	0,049
28	0,908	0,092	1,017	1,644	0,017	0,497	-0,480	0,019
29	0,9448	0,0552	1,018	1,747	0,018	0,558	-0,540	0,015
30	1	0	0,532	0,532	-0,631	-0,631	0,000	-
31							TOTAL	-0,02

FIGURA 15 - EXERCÍCIO 1-C) – SOLUÇÃO

Para a obtenção dos valores experimentais de γ_1^∞ , pode-se demonstrar que, para dados à P e T constantes, a seguinte relação é válida: $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \Big|_{x_1=0} = \ln(\gamma_1^\infty)$ e $\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \Big|_{x_1=1} = \ln(\gamma_2^\infty)$. Foi realizada a regressão dos dados de G^E/RT vs x_1 segundo um polinômio de grau 2. Foram obtidos os seguintes coeficientes: $G^E/RT = -0,6336x_1^2 + 0,6364x_1 + 0,0042$. Da derivação desta expressão em relação a x_1 , foram obtidos os valores de γ_1^∞ e γ_2^∞ destacados na Figura 15. Dos resultados obtidos, vê-se que foi obtido um valor de -0,02 para a integral da Equação (36). A proximidade deste valor com o esperado (0) ilustra que os dados são termodinamicamente consistentes.

2.4.2 Exemplo 2 – ELV: 1,2-dicloroetano (1) + dimetilsulfoxida (2) a 95,3 kPa.

A seguir é apresentado um conjunto de dados do ELV para o sistema 1,2-dicloroetano (1)/dimetilsulfoxida(2) a 95,3 kPa (RADHAMMA et al., 2008):

TABELA 7 - DADOS EXP. ELV – SISTEMA: 1,2-DCE (1) + DMS (2) A 95,3 KPA

T (K)	x ₁	x ₂
460,95	0,0000	1,0000
436,85	0,0748	0,9252
423,25	0,1307	0,8693
395,25	0,3107	0,6893
383,85	0,4286	0,5714
376,95	0,5197	0,4803
369,55	0,6433	0,3567
360,45	0,844	0,1560
357,45	0,9253	0,0747
355,05	1,0000	0,0000

- a) Usando o modelo NRTL¹¹, estime os parâmetros de interação binária para os componentes deste sistema. Considere os seguintes valores para os parâmetros α_{ij} deste modelo: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 0$ e $\alpha_{12} = \alpha_{21} = 0,3$. Compare o comportamento T - x experimental e o calculado.
- b) Obtenha os gráficos para as propriedades em excesso da Tabela 3 ao longo do intervalo de composição fornecido.

Atenção! Para o cálculo das pressões de vapor dos componentes deste sistema, utilize a equação de Antoine estendida:

$$\ln(P_{sat}) = C_1 + [C_2/(T + C_3)] + C_4T + C_5\ln(T) + C_6T^{C_7} \quad (38)$$

Onde P_{sat} e T denotam a pressão de vapor [kPa] e a temperatura [K]. Para as espécies do sistema em questão, considere válidos os seguintes valores:

TABELA 8 - PARÂMETROS PARA A EQUAÇÃO DE ANTOINE ESTENDIDA

Componente	Constantes - Equação (38)						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
1,2-dicloroetano (1)	85,45	-6920,4	0	0	-10,65	9,14E-06	2
Dimetilsulfoxida	49,37	-7620,6	0	0	-4,63	4,38E-07	2

RESOLUÇÃO:

- a) Para resolver este item, foi utilizada a planilha “Dados - 2.4.2 - a) e b)” do arquivo “Aplicações.xls”. Novamente, foi aplicada a formulação γ - ϕ do ELV apresentada na Equação (31). Uma vez que os dados experimentais foram todos obtidos a baixas pressões, foi assumido que a fase gasosa

¹¹ A equação deste método pode ser vista no arquivo “XSEOS_Manual.pdf”

presente no equilíbrio se comporta como uma mistura ideal. Portanto, os valores de $\widehat{\phi}_1^v$ e $\widehat{\phi}_2^v$ puderam ser igualados à unidade e a Equação (33) passou a ser válida. Para todo o intervalo de composição dos dados experimentais, foram calculados valores para γ_1 e γ_2 utilizando a função *nrtl* presente na biblioteca *XSEOS*. Diferentemente do problema anterior, temos aqui um conjunto de dados isobárico. Como o valor para a temperatura de bolha será calculado em cada ponto, devemos fornecer valores iniciais para esta grandeza ao longo do intervalo de composição. Além do mais, valores iniciais fornecidos para os parâmetros de interação do método utilizado são necessários. Os seguintes resultados iniciais foram obtidos:


	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	Parâmetros (Antoine)												
2	Espécie	C1	C2	C3	C4	C5	C7	C7					
3	1,2-DCE	85,45	-6920,40	0,00	0,00	-10,65	0,00	2,00					
4	DMS	49,37	-7620,60	0,00	0,00	-4,63	0,00	2,00					
5													
6	Parâmetros (NRTL)								Parâmetros gerais				
7	α_{ij}	α_{11}	α_{12}			0	0,3		R [cal/molK]	1,987			
8		α_{21}	α_{22}			0,3	0		P [kPa]	95,3			
9	A_{ij}	A_{11}	A_{12}			0	100,000						
10		A_{21}	A_{22}			100,000	0						
11													
12													
13	Valores experimentais		Solver	Valores calculados								Solver	
14				Antoine		XSEOS				Rel. Eq.			
15	T [K]	x_1	x_2	T [K]	P1Sat [kPa]	P2Sat [kPa]	ln γ_1	ln γ_2	γ_1	γ_2	P [kPa]	(Tcalc - Texp) ²	Pcalc - Pexp
16	460,95	0	1	458,95	1122,39	88,31	0,216	0,000	1,241	1,000	88,309	4,000	-6,991
17	436,85	0,0748	0,9252	441,85	815,05	55,00	0,192	0,001	1,211	1,001	124,795	25,000	29,495
18	423,25	0,1307	0,8693	428,25	620,58	36,57	0,174	0,004	1,191	1,004	128,486	25,000	33,186
19	395,25	0,3107	0,6893	400,25	333,05	14,26	0,117	0,024	1,124	1,024	126,411	25,000	31,111
20	383,85	0,4286	0,5714	388,85	251,36	9,29	0,083	0,047	1,086	1,048	122,604	25,000	27,304
21	376,95	0,5197	0,4803	381,95	210,07	7,07	0,060	0,070	1,061	1,072	119,519	25,000	24,219
22	369,55	0,6433	0,3567	374,55	171,86	5,20	0,034	0,109	1,034	1,115	116,396	25,000	21,096
23	360,45	0,844	0,156	365,45	132,56	3,50	0,007	0,192	1,007	1,212	113,276	25,000	17,976
24	357,45	0,9253	0,0747	362,45	121,28	3,06	0,002	0,233	1,002	1,262	112,678	25,000	17,378
25	355,05	1	0	360,05	112,81	2,74	0,000	0,274	1,000	1,315	112,812	25,000	17,512
26											SOMA	229,00	

FIGURA 16 - EXERCÍCIO 2-A) – SOLUÇÃO – PARTE 1

Para a obtenção dos valores ilustrados nas colunas “Valores Calculados”, o seguinte procedimento pode ser seguido:

- 1) Para as células “E16” e “E17”, utilize a equação de Antoine estendida. O valor da temperatura a ser inserido deve ser o valor inicial fornecido na célula “D4”. Para o caso da Figura acima, foram utilizadas as seguintes fórmulas:
 “E16”: =EXP(\$B\$3+(\$C\$3/(D16+\$D\$3))+E\$3*D16 + \$F\$3*LN(D16)+G\$3*D16^H\$3)
 “E17”: =EXP(\$B\$4+(\$C\$4/(D16+\$D\$4))+E\$4*D16 + \$F\$4*LN(D16)+G\$4*D16^H\$4)
 Arraste-as para as células seguintes.
- 2) Selecione o intervalo “G16:H16” e digite =nrtl(\$J\$7;D16;B16:C16;\$F\$7:\$G\$10). Perceba que, neste caso, *rCell* = J7, *TCell* = “D16”, *xCells* = “B16:C16” e *parameterCells* = “F7:G10”. Perceba que, diferentemente do problema anterior, o valor da temperatura varia entre os dados experimentais. Portanto, o operador \$ não deve restringi-la, sendo o mesmo válido para as células

do intervalo *xcells*. Em seguida, pressione “CTRL + SHIFT + ENTER”. Mantenha este intervalo selecionado e arraste a fórmula para as células seguintes.

- 3) Neste ponto, não é mais necessário utilizar o *XSEOS*. De agora em diante, somente relações algébricas serão utilizadas. Os valores de γ_1 e γ_2 provêm diretamente da exponenciação dos valores de $\ln(\gamma_1)$ e $\ln(\gamma_2)$. O valor calculado para a pressão de bolha provém de $P = x_1\gamma_1P_1^{sat} + x_2\gamma_2P_2^{sat}$.
- 4) Note que a coluna **Solver** (à direita) contém os valores dos quadrados das diferenças entre as temperaturas de bolha calculadas e experimentais. O somatório desses valores corresponde à função objetivo a ser minimizada, cujo valor inicial obtido foi de 229. Portanto, a minimização de *F* gera os parâmetros da equação NRTL que fornecem o melhor ajuste dos dados.

Desta forma, foi acionado o *Solver* para minimizar o valor presente na célula “L26”. A minimização da função objetivo ocorreu por alteração dos valores das constantes do modelo NRTL (“G9” e “F10”) e dos valores das temperaturas de bolha (“D16:D25”). Note que os “chutes” iniciais fornecidos para as temperaturas foram consistentes, uma vez que os valores estão compreendidos entre as temperaturas de saturação para os componentes puros à pressão do sistema. Foi inserida uma restrição sobre os valores da coluna “M”, de forma a tornar as diferenças entre as pressões de bolha calculadas e experimental iguais a zero, tal qual ilustrado na Figura 17.

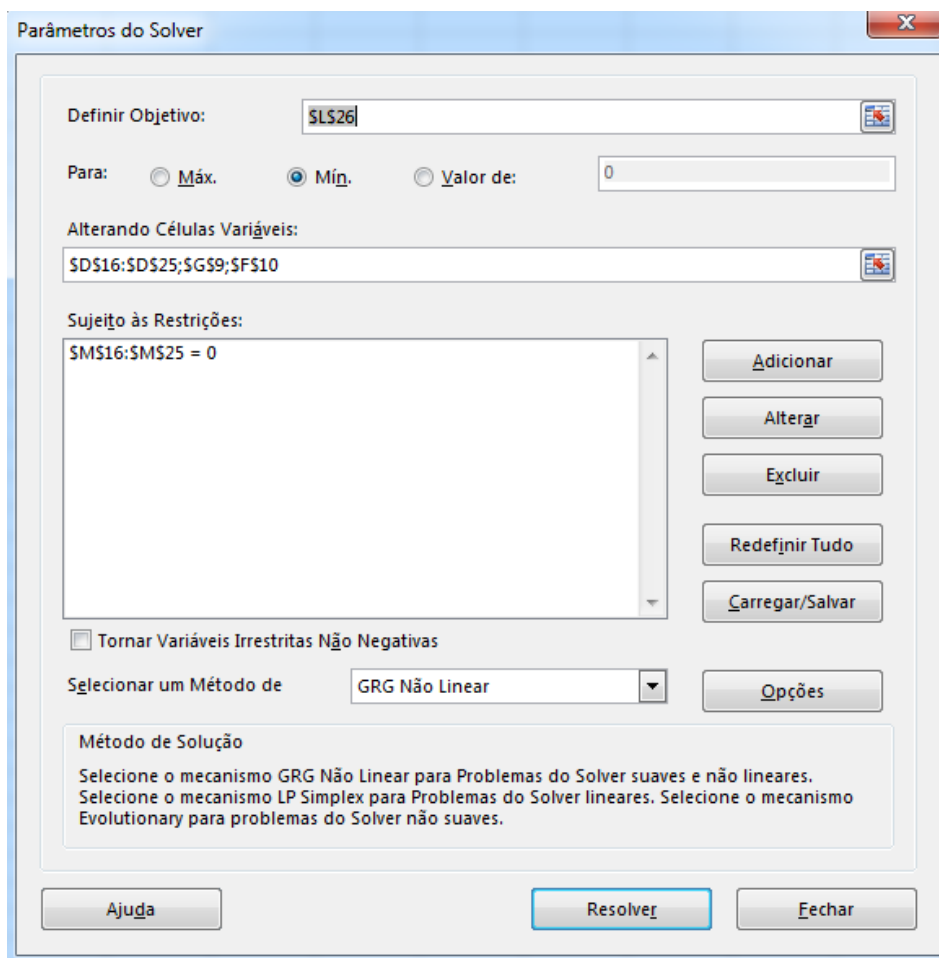


FIGURA 17 - EXERCÍCIO 2-A) – SOLUÇÃO – PARTE 2

Após a minimização, foi obtido um valor de 1,53 para a função objetivo¹². Os valores finais obtidos para os parâmetros do método NRTL foram:


	A	B	C	D	E	F	G
6	Parâmetros (NRTL)						
7	α_{ij}	α_{11}	α_{12}			0	0,3
8		α_{21}	α_{22}			0,3	0
9	A_{ij}	A_{11}	A_{12}			0	-39,628
10		A_{21}	A_{22}			-41,138	0

FIGURA 18 - EXERCÍCIO 2-A) – SOLUÇÃO – PARTE 3

A Figura 19 ilustra a comparação entre os dados experimentais e calculados.

Experimentais		NRTL
x_1	T [K]	T [K]
0	460,95	461,85
0,075	436,85	437,01
0,131	423,25	423,38
0,311	395,25	395,23
0,429	383,85	383,70
0,520	376,95	376,78
0,643	369,55	369,26
0,844	360,45	360,03
0,925	357,45	357,05
1	355,05	354,60

FIGURA 19 - EXERCÍCIO 2-A) – SOLUÇÃO – PARTE 4

Finalmente, os gráficos T - x experimentais e calculados foram obtidos:

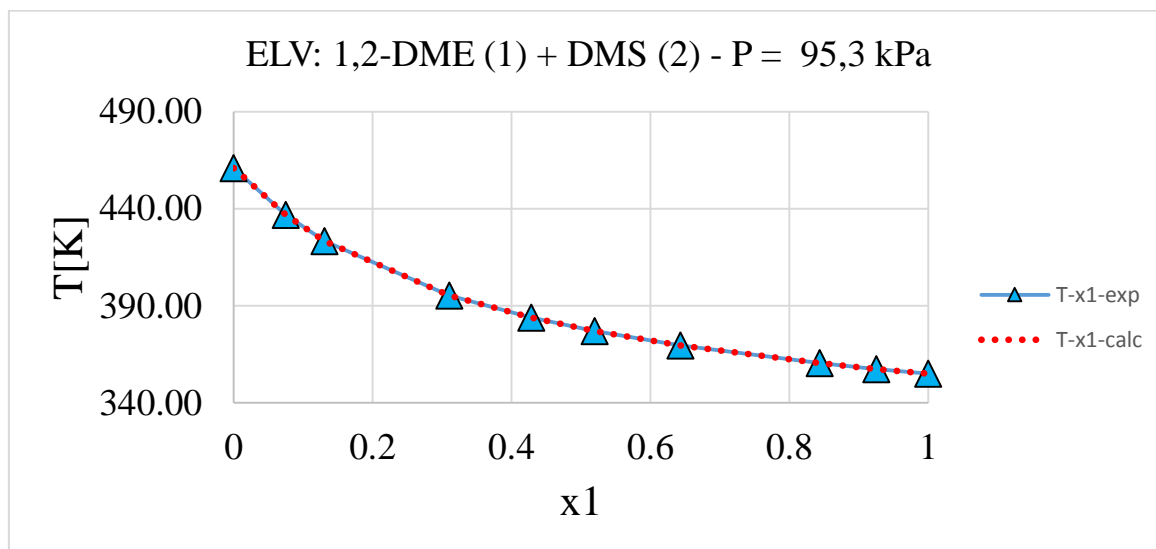


FIGURA 20 - EXERCÍCIO 2-A) – SOLUÇÃO – PARTE 5

De posse do gráfico acima e dos valores da Figura 19, pode-se concluir que os parâmetros de interação do modelo NRTL foram regredidos de forma satisfatória para os componentes do sistema em questão.

¹² A posterior utilização do *Solver* poderia ter minimizado ainda mais este valor. Entretanto, isto não foi realizado.

b) Para resolver este item, foi utilizada a planilha “Dados - 2.4.2 - a) e b)” do arquivo “Aplicações.xls”. Foi utilizada a função *nrtlxs* para obter os valores das propriedades em excesso. Os parâmetros regredidos no item anterior foram utilizados como *input* da referida função. Seguem os resultados obtidos:

	O	P	Q	R	S	T	U
13				Valores calculados			
14	x_1	x_2	T [K]	XSEOS			
15				G^E/RT	H^E/RT	S^E/R	C_p^E/RT
16	0,000	1,000	460,95	0	0	0	0
17	0,075	0,925	436,00	-0,006	-0,007	-4,41E-05	8,87E-05
18	0,131	0,869	423,00	-0,011	-0,011	-7,71E-05	1,55E-04
19	0,311	0,689	395,00	-0,022	-0,022	-1,68E-04	3,36E-04
20	0,429	0,571	383,00	-0,026	-0,026	-2,06E-04	4,12E-04
21	0,520	0,480	376,00	-0,027	-0,027	-2,19E-04	4,38E-04
22	0,643	0,357	369,00	-0,025	-0,026	-2,11E-04	4,23E-04
23	0,844	0,156	360,00	-0,015	-0,015	-1,30E-04	2,62E-04
24	0,925	0,075	357,00	-0,008	-0,008	-7,03E-05	1,41E-04
25	1,000	0,000	355,05	0	0	0	0

FIGURA 21 - EXERCÍCIO 2-B) – SOLUÇÃO – PARTE 1

Para a obtenção dos valores ilustrados nas colunas “Valores Calculados”, o seguinte procedimento pode ser seguido:

- 1) Selecione o intervalo “R12:U12” e digite =nrtlxs(\$J\$7;Q16;O16:P16;\$F\$7:\$G\$10). Perceba que, neste caso, *rCell* = “J7”, *TCell* = “Q16”, *xCells* = “O16:P16” e *parameterCells* = “F7:G10”
- 2) Em seguida, pressione “CTRL + SHIFT + ENTER”. Mantenha este intervalo selecionado e arraste a fórmula para os outros pontos experimentais.

Estes resultados foram plotados conforme ilustrado a seguir:

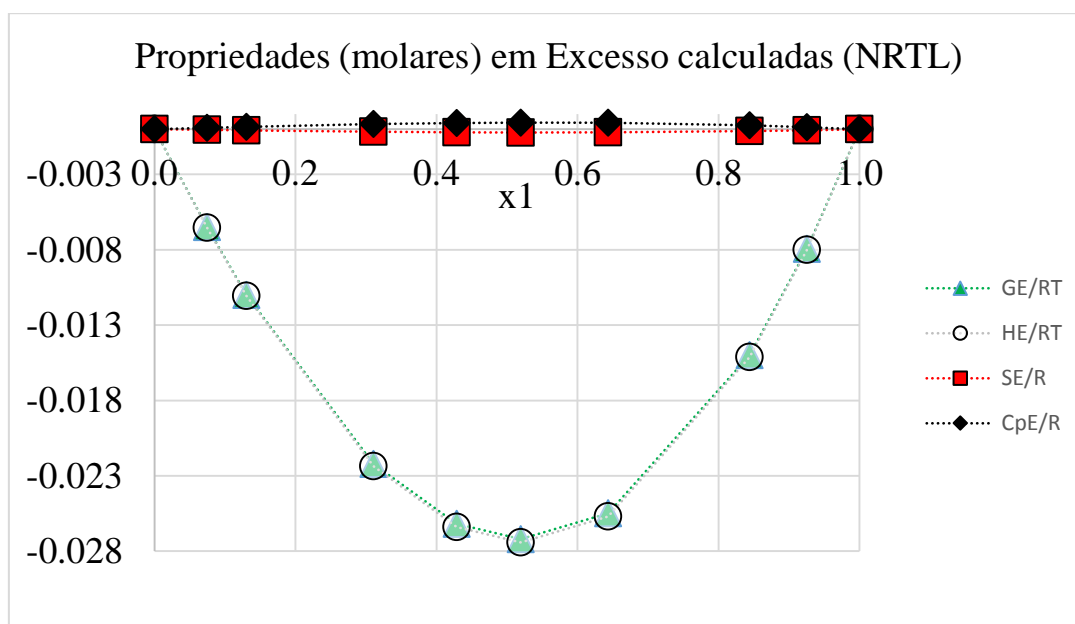


FIGURA 22 - EXERCÍCIO 2-B) – SOLUÇÃO – PARTE 2

2.4.3 Exemplo 3 – ELV: acetona (1) + 1-hexeno (2) a 101,3 kPa.

A seguir é apresentado um conjunto de dados do ELV para o acetona (1)/1-hexeno(2) a 101,3 kPa (NEMTSOV, 1961) :

TABELA 9 - DADOS EXP. ELV – SISTEMA: 1,2-DCE (1) + DMS (2) A 95,3 KPA

T [K]	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂
331,05	0,0600	0,9400	0,1840	0,8160
327,85	0,1160	0,8840	0,2990	0,7010
326,35	0,1840	0,8160	0,3650	0,6350
324,65	0,2870	0,7130	0,4410	0,5590
323,85	0,3870	0,6130	0,5000	0,5000
323,35	0,4970	0,5030	0,5550	0,4450
323,25	0,5930	0,4070	0,6050	0,3950
323,25	0,6050	0,3950	0,6050	0,3950
323,45	0,6980	0,3020	0,6580	0,3420
324,15	0,8050	0,1950	0,7300	0,2700
325,95	0,9080	0,0920	0,8380	0,1620

- a) Utilizando a equação de Peng-Robinson¹³ para representar a não-idealidade nas fases líquida e vapor, calcule a temperatura e a composição das fases em equilíbrio. Reporte os valores obtidos para os seguintes parâmetros estatísticos e analise os resultados obtidos:

$$\Delta T_{pontual} = \left| \frac{T_{exp} - T_{calc}}{T_{exp}} \right| \quad (39)$$

$$\Delta T_{global} = \sum_{i=1}^{N^o \text{ pontos}} \frac{1}{N^o \text{ pontos}} \left| \frac{T_{exp_i} - T_{calc_i}}{T_{exp_i}} \right| \quad (40)$$

$$\Delta y_{pontual} = \left| \frac{y_{1exp} - y_{1calc}}{y_{1exp}} \right| \quad (41)$$

$$\Delta y_{global} = \sum_{i=1}^{N^o \text{ pontos}} \frac{1}{N^o \text{ pontos}} \left| \frac{y_{1exp_i} - y_{1calc_i}}{y_{1exp_i}} \right| \quad (42)$$

- b) Estime os parâmetros de interação binária entre os componentes do sistema (k_{ij}) que influenciam na regra de mistura. Em seguida, de forma a analisar a influência desses valores na estimativa do ELV em questão, calcule os valores para os

¹³ Esta equação pode ser vista no arquivo “XSEOS_Manual.pdf”

parâmetros estatísticos anteriores e compare-os com aqueles obtidos no item anterior.

RESOLUÇÃO:

a) Para resolver este item, foi utilizada a planilha “Dados - 2.4.3 - a)” do arquivo “Aplicações.xls”. Foi aplicada a formulação ϕ - ϕ do ELV apresentada na Equação (29). Portanto, a equação de Peng-Robinson foi utilizada para obter os valores de $\widehat{\phi}_1^L$, $\widehat{\phi}_1^V$, $\widehat{\phi}_2^L$ e $\widehat{\phi}_2^V$. Para as fases líquida e vapor, foram aplicadas as respectivas funções: *prlnphil* e *prlnphiv*. Novamente, tem-se um conjunto de dados isobárico. Similarmente ao problema anterior, foram realizados cálculos de temperatura de bolha para todos os pontos experimentais. Desta forma, valores iniciais para T e y_1 foram fornecidos¹⁴. Neste item, foram considerados nulos os valores dos parâmetros de interação binária (k_{ij}). Os seguintes resultados iniciais foram obtidos:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
1	Parâmetros gerais																		
2	Parâmetro	Valor																	
3	R	83,14																	
4	[cm ³ bar/molK]																		
5	P [bar]	1																	
6																			
7	Parâmetros adicionais																		
8		Acetona (1)	1-hexeno (2)																
9	T _c [K]	508,2	504,0																
10	P _c [bar]	47,01	31,4																
11	ω	0,307	0,280																
12	k _{ij}	0	0																
13		0	0																
14																			
15	Valores experimentais				Valores calculados														
16	Artigo				Solver				XSEOS								Solver		
17																			
18																			
19	T [K]	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂	y ₁	y ₂	T [K]	Coefficientes de fugacidade				Fugacidades				[lnf_i(Liq) - lnf_i(Vap)]²		SOMA
20	331,05	0,06	0,9400	0,1840	0,8160	0,1890	0,8110	336,05	lnφ ₁	lnφ ₂	lnφ ₁	lnφ ₂	lnf ₁	lnf ₂	lnf ₁	lnf ₂	1	2	6,359E-01
21	327,85	0,116	0,8840	0,2990	0,7010	0,3040	0,6960	332,85	0,226	-0,143	-0,027	-0,041	-1,928	-0,266	-1,218	-0,403	0,503	0,019	5,222E-01
22	326,35	0,184	0,8160	0,3650	0,6350	0,3700	0,6300	331,35	0,166	-0,188	-0,028	-0,041	-1,527	-0,391	-1,022	-0,503	0,255	0,013	2,677E-01
23	324,65	0,287	0,7130	0,4410	0,5590	0,4460	0,5540	329,65	0,090	-0,235	-0,028	-0,042	-1,158	-0,573	-0,836	-0,632	0,104	0,003	1,073E-01
24	323,85	0,387	0,6130	0,5000	0,5000	0,5050	0,4950	328,85	0,044	-0,251	-0,029	-0,042	-0,905	-0,740	-0,712	-0,745	0,037	0,000	3,740E-02
25	323,35	0,497	0,5030	0,5550	0,4450	0,5600	0,4400	328,35	0,006	-0,250	-0,029	-0,042	-0,693	-0,937	-0,609	-0,863	0,007	0,005	1,253E-02
26	323,25	0,593	0,4070	0,6050	0,3950	0,6100	0,3900	328,25	-0,015	-0,232	-0,029	-0,042	-0,537	-1,131	-0,523	-0,984	0,000	0,022	2,186E-02
27	323,25	0,605	0,3950	0,6050	0,3950	0,6100	0,3900	328,25	-0,017	-0,229	-0,029	-0,042	-0,519	-1,158	-0,523	-0,984	0,000	0,030	3,031E-02
28	323,45	0,698	0,3020	0,6580	0,3420	0,6630	0,3370	328,45	-0,025	-0,194	-0,029	-0,042	-0,384	-1,391	-0,440	-1,129	0,003	0,069	7,175E-02
29	324,15	0,805	0,1950	0,7300	0,2700	0,7350	0,2650	329,15	-0,016	-0,129	-0,029	-0,041	-0,233	-1,764	-0,337	-1,369	0,011	0,156	1,664E-01
30	325,95	0,908	0,0920	0,8380	0,1620	0,8430	0,1570	330,95	0,035	-0,019	-0,029	-0,041	-0,062	-2,405	-0,199	-1,892	0,019	0,263	2,821E-01

FIGURA 23 - EXERCÍCIO 3-A) – SOLUÇÃO – PARTE 1

¹⁴ O procedimento de determinação dos valores iniciais é importante, uma vez que eles podem afetar diretamente na convergência durante o procedimento iterativo. Maiores informações podem ser encontradas na literatura (DO CARMO, 2009).

Para a obtenção dos valores ilustrados nas colunas “Valores Calculados”, o seguinte procedimento pode ser seguido:

- 1) Para o cálculo dos coeficientes de fugacidade das espécies na fase líquida, selecione o intervalo “I20:J20” e digite =prlnphil(. Em seguida, pressione “CTRL+SHIFT+A”. Feito isto, o Excel mostrará os parâmetros de entrada da função implementada no XSEOS: =prlnphil(rcell;TCell;pcell;xcells;parametercells). Perceba que, agora, é necessário especificar tanto a pressão quanto a temperatura na entrada da função; no itens anteriores, somente a temperatura era especificada. A justificativa para tal já foi dada: os valores de $\hat{\phi}_i^L$ e $\hat{\phi}_i^v$ são funções do tipo $f(P, T, x)$, enquanto $\gamma = f(T, x)$. Portanto, em “I20:J20” insira =prlnphil(\$B\$3;H20;\$B\$4;B20:C20;\$B\$8:\$C\$12). Em seguida, pressione “CTRL + SHIFT + ENTER”. Mantenha este intervalo selecionado e arraste a fórmula para as células seguintes.
- 2) Para o cálculo dos coeficientes de fugacidade das espécies na fase vapor, o procedimento é similar ao realizado anteriormente. Para tal, selecione o intervalo “K20:L20” e digite =prlnphil(\$B\$3;H20;\$B\$4;F20:G20;\$B\$8:\$C\$12). Em seguida, pressione “CTRL + SHIFT + ENTER”. Mantenha este intervalo selecionado e arraste a fórmula para as células seguintes. Perceba que a composição da fase vapor é aquela que será calculada pelo *Solver* (intervalo “F20:G20”). Ressalta-se que os valores da coluna “G” foram obtidos de $y_2 = 1 - y_1$.
- 3) O cálculo dos valores das colunas “M” à “P” provém da definição de coeficiente de fugacidade: $\hat{\phi}_i^L = \frac{f_i^L}{x_i^L P}$ e $\hat{\phi}_i^v = \frac{f_i^v}{y_i^v P}$. Para os cálculos de $\hat{\phi}_i^v$, devem ser usadas as composições de vapor presentes no intervalo “F20:G20”.
- 4) Para cada componente i , calcule os valores dos quadrados das diferenças de suas fugacidades em cada fase (colunas “Q” e “R”). As células da coluna “S” contêm os somatórios dos valores presentes nas células correspondentes daquelas colunas. Portanto, dada a Equação (27), os valores da coluna “S” correspondem às funções objetivos a serem minimizadas.

Desta forma, foi acionado o *Solver* uma vez para cada ponto experimental. Como o problema em questão trata de cálculos do tipo *BOL T*, a minimização da função objetivo ocorreu por alterações na composição da fase vapor (y_1) e na temperatura de equilíbrio (T). Veja:

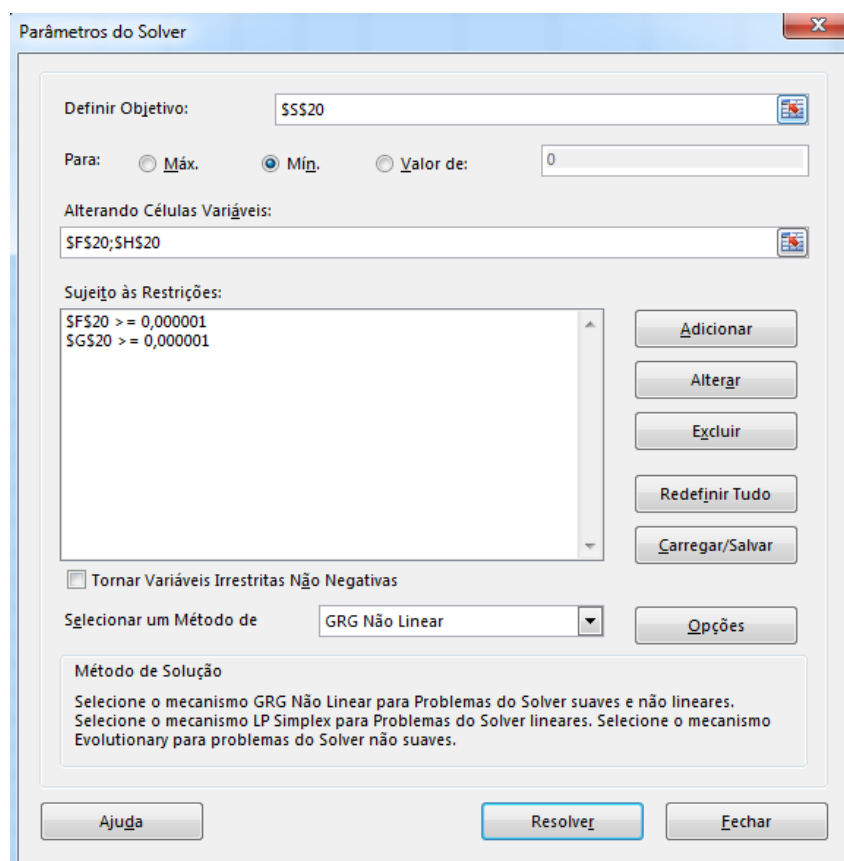


FIGURA 24 - EXERCÍCIO 3-A) – SOLUÇÃO – PARTE 2

Note que foram inseridas restrições sobre os valores das composições da fase vapor. Isto foi feito de forma a evitar problemas no procedimento de minimização. Para este primeiro ponto, o valor final obtido para a função objetivo foi de $4,153\text{E-}11$. Prosseguindo analogamente para os outros pontos experimentais, foram obtidos os seguintes resultados

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
15	Valores experimentais					Valores calculados													
16	Artigo					Solver		XSEOS										Solver	
17								Coeficientes de fugacidade				Fugacidades							
18								FASE LÍQUIDA		FASE VAPOR		FASE LÍQUIDA		FASE VAPOR		[lnf _{i(LIQ)} - lnf _{i(VAP)}] ²			
19	T [K]	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂	y ₁	y ₂	T [K]	lnφ ₁	lnφ ₂	lnφ ₁	lnφ ₂	lnf ₁	lnf ₂	lnf ₁	lnf ₂	1	2	
20	331,05	0,06	0,9400	0,1840	0,8160	0,0844	0,9156	335,35	0,315	-0,066	-0,026	-0,040	-2,499	-0,128	-2,499	-0,128	0,000	0,000	4,153E-11
21	327,85	0,116	0,8840	0,2990	0,7010	0,1578	0,8422	334,59	0,281	-0,089	-0,027	-0,040	-1,873	-0,212	-1,873	-0,212	0,000	0,000	3,009E-10
22	326,35	0,184	0,8160	0,3650	0,6350	0,2406	0,7594	333,75	0,241	-0,112	-0,027	-0,040	-1,452	-0,316	-1,452	-0,316	0,000	0,000	2,455E-10
23	324,65	0,287	0,7130	0,4410	0,5590	0,3552	0,6448	332,62	0,186	-0,141	-0,028	-0,041	-1,063	-0,480	-1,063	-0,480	0,000	0,000	1,597E-10
24	323,85	0,387	0,6130	0,5000	0,5000	0,4561	0,5439	331,69	0,136	-0,161	-0,028	-0,041	-0,813	-0,650	-0,813	-0,650	0,000	0,000	2,012E-10
25	323,35	0,497	0,5030	0,5550	0,4450	0,5582	0,4418	330,83	0,088	-0,171	-0,028	-0,041	-0,611	-0,858	-0,611	-0,858	0,000	0,000	2,095E-11
26	323,25	0,593	0,4070	0,6050	0,3950	0,6420	0,3580	330,22	0,051	-0,169	-0,029	-0,041	-0,472	-1,068	-0,472	-1,068	0,000	0,000	1,930E-10
27	323,25	0,605	0,3950	0,6050	0,3950	0,6522	0,3478	330,16	0,047	-0,168	-0,029	-0,041	-0,456	-1,097	-0,456	-1,097	0,000	0,000	1,754E-10
28	323,45	0,698	0,3020	0,6580	0,3420	0,7305	0,2695	329,70	0,017	-0,155	-0,029	-0,041	-0,343	-1,352	-0,343	-1,352	0,000	0,000	1,096E-10
29	324,15	0,805	0,1950	0,7300	0,2700	0,8205	0,1795	329,32	-0,010	-0,124	-0,029	-0,041	-0,227	-1,758	-0,227	-1,758	0,000	0,000	1,898E-10
30	325,95	0,908	0,0920	0,8380	0,1620	0,9110	0,0890	329,13	-0,026	-0,074	-0,029	-0,041	-0,122	-2,460	-0,122	-2,460	0,000	0,000	4,065E-11

FIGURA 25 - EXERCÍCIO 3-A) – SOLUÇÃO – PARTE 3

Perceba que todos os valores obtidos para as células da função objetivo foram muito baixos, o que ilustra o sucesso na utilização do *Solver* em achar uma solução para o problema. Calculando os parâmetros estatísticos fornecidos no enunciado do item, foram obtidos os seguintes resultados:

Ponto	XSEOS		EQUI-PHI	
	ΔT	Δy	ΔT	Δy
	1,3%	54,1%	0,8%	37,7%
1	2,1%	47,2%	1,3%	27,6%
2	2,3%	34,1%	1,6%	22,9%
3	2,5%	19,5%	1,9%	18,1%
4	2,4%	8,8%	2,0%	14,8%
5	2,3%	0,6%	2,0%	12,1%
6	2,2%	6,1%	2,0%	9,8%
7	2,1%	7,8%	2,0%	9,8%
8	1,9%	11,0%	1,8%	7,6%
9	1,6%	12,4%	1,5%	5,1%
10	1,0%	8,7%	0,8%	2,3%
Global	2,0%	19,1%	1,6%	15,2%

FIGURA 26 - EXERCÍCIO 3-A) – SOLUÇÃO – PARTE 3

Perceba que embora os desvios obtidos entre as temperaturas de bolha experimentais e calculadas tenham sido baixos, os desvios nas composições da fase vapor obtidos foram todos elevados. Possíveis razões para tal incluem:

- 1) A equação de Peng-Robinson não pode representar adequadamente o comportamento do sistema.
- 2) Embora o *Solver* tenha encontrado soluções adequadas para todos os pontos experimentais, estas não foram as melhores. Neste caso, poderia ser necessário especificar novos valores de “chutes iniciais” ou alterar o método de minimização da função objetivo.
- 3) Os dados experimentais não são termodinamicamente consistentes.

De forma a avaliar as hipóteses 1) e 2) simultaneamente, foi utilizado o software *EQUI-PHI* (DO CARMO, 2009) que utiliza um algoritmo robusto para os cálculos *BOL T* (MICHELSEN, 1986). Os resultados ilustrados na Figura 26 indicam que, apesar de os valores obtidos para os desvios globais na temperatura e na composição terem sido inferiores, eles estão na mesma ordem de grandeza daqueles conseguidos pelo *Solver*. Portanto, esta hipótese foi descartada. Como a hipótese 3) não foi avaliada, foi considerado que a equação de Peng-Robinson não representou adequadamente o comportamento do sistema em questão. Uma possível melhoria na representação do ELV poderia ser conseguida com a estimativa de parâmetros de interação binário (k_{ij}) entre os componentes do sistema. Os resultados disto foram avaliados no item seguinte.

b) Para resolver este item, foi utilizada a planilha “Dados - 2.4.3 - b)” do arquivo “Aplicações.xls”. O procedimento adotado foi similar ao do item anterior. No entanto, neste caso, foram estimados parâmetros de interação binária. Foram fornecidas estimativas iniciais para estes valores. Os seguintes resultados iniciais foram obtidos:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
1	Parâmetros gerais																		
2	Parâmetro	Valor																	
3	R [cm ³ bar/molK]	83,14																	
4	P [bar]	1																	
5																			
6	Parâmetros adicionais																		
7		Acetona (1)	1-hexeno (2)																
8	T _c [K]	508,2	504,0																
9	P _c [bar]	47,01	31,4																
10	ω	0,307	0,280																
11	k _{ij}	0	0,1																
12		0,1	0																
13																			
14																			
15	Valores experimentais					Valores calculados													
16	Artigo					Solver													
17						XSEOS													
18						Coefficientes de fugacidade								Fugacidades					
19	T [K]	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂	FASE LÍQUIDA			FASE VAPOR			FASE LÍQUIDA			FASE VAPOR			[lnf_{i(LÍQ)} - lnf_{i(VAP)}]²	
20						lnφ ₁	lnφ ₂	lnφ ₃	lnφ ₄	lnφ ₅	lnφ ₆	lnf ₁	lnf ₂	lnf ₃	lnf ₄	lnf ₅	lnf ₆	1	2
21	331,05	0,06	0,9400	0,1840	0,8160	1,241	-0,042	-0,022	-0,039	-1,573	-0,104	-1,688	-0,249	0,013	0,021			3,415E-02	
22	327,85	0,116	0,8840	0,2990	0,7010	1,071	-0,133	-0,024	-0,040	-1,083	-0,256	-1,215	-0,402	0,017	0,021			3,875E-02	
23	326,35	0,184	0,8160	0,3650	0,6350	0,925	-0,161	-0,025	-0,040	-0,768	-0,364	-1,019	-0,502	0,063	0,019			8,219E-02	
24	324,65	0,287	0,7130	0,4410	0,5590	0,719	-0,166	-0,026	-0,040	-0,529	-0,504	-0,834	-0,631	0,093	0,016			1,089E-01	
25	323,85	0,387	0,6130	0,5000	0,5000	0,547	-0,115	-0,027	-0,040	-0,402	-0,604	-0,710	-0,743	0,095	0,019			1,141E-01	
26	323,35	0,497	0,5030	0,5550	0,4450	0,377	-0,007	-0,027	-0,040	-0,322	-0,694	-0,607	-0,860	0,081	0,028			1,089E-01	
27	323,25	0,593	0,4070	0,6050	0,3950	0,249	0,141	-0,028	-0,039	-0,274	-0,758	-0,522	-0,981	0,062	0,049			1,110E-01	
28	323,25	0,605	0,3950	0,6050	0,3950	0,234	0,163	-0,028	-0,039	-0,269	-0,766	-0,522	-0,981	0,064	0,046			1,102E-01	
29	323,45	0,698	0,3020	0,6580	0,3420	0,134	0,368	-0,028	-0,038	-0,225	-0,829	-0,439	-1,126	0,046	0,088			1,336E-01	
30	324,15	0,805	0,1950	0,7300	0,2700	0,057	0,690	-0,028	-0,037	-0,160	-0,945	-0,336	-1,365	0,031	0,177			2,082E-01	
31	325,95	0,908	0,0920	0,8380	0,1620	0,053	1,120	-0,028	-0,035	-0,044	-1,266	-0,199	-1,887	0,024	0,385			4,095E-01	
32																		TOTAL	1,459E+00

FIGURA 27 - EXERCÍCIO 3-B) – SOLUÇÃO – PARTE 1

Para a obtenção dos valores ilustrados nas colunas “Valores Calculados”, o procedimento descrito no item anterior foi novamente seguido. Neste caso, de forma a determinar os parâmetros k_{12} e k_{21} ¹⁵ que fornecem a melhor correlação dos dados experimentais, foi realizada a minimização da função objetivo presente na célula “S31”, uma vez que os parâmetros de interação influenciam os valores de todas as células da coluna “S”. Portanto, foi acionado o *Solver* utilizando conforme ilustrado na figura a seguir:

¹⁵ Por definição, $k_{11} = k_{22} = 0$

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 28 - EXERCÍCIO 3-B) – SOLUÇÃO – PARTE 2

Após a minimização, foi obtido um valor de 4,940E-7 para a função objetivo. Os valores finais obtidos para os parâmetros de interação foram:


	A	B	C	D	E	F	G
6	Parâmetros adicionais						
7		Acetona (1)	1-hexeno (2)				
11	k_{ij}	0	0,1			k_{11}	k_{12}
12		0,0924271	0			k_{21}	k_{22}

FIGURA 29 - EXERCÍCIO 3-B) – SOLUÇÃO – PARTE 3

A Figura 30 ilustra a comparação entre os dados experimentais e calculados.

Ponto	XSEOS	
	ΔT	Δy
	0,2%	3,5%
1	0,3%	2,5%
2	0,1%	6,4%
3	0,3%	9,7%
4	0,5%	8,5%
5	0,5%	5,6%
6	0,6%	1,6%
7	0,6%	2,1%
8	0,6%	2,1%
9	0,7%	6,0%
10	0,7%	7,6%
Global	0,4%	5,0%

FIGURA 30 - EXERCÍCIO 3-B) – SOLUÇÃO – PARTE 4

De posse dos valores acima, vê-se que a introdução dos parâmetros de interação binárias melhorou significativamente a representação do ELV para o sistema em questão. Como exercício, utilize “chutes” iniciais de ordem de grandeza inferior aos valores utilizados na resolução deste item (e.g. $k_{12} = k_{21} = 0,0001$). O que você concluiu?

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este tutorial apresentou apenas noções introdutórias acerca da utilização da biblioteca *XSEOS*. No arquivo “XSEOS-spreadsheet.xls”, podem ser encontrados inúmeros exemplos ilustrativos da utilização de todos os métodos presentes na ferramenta. Na página <<http://people.qatar.tamu.edu/marcelo.castier/index.htm>> podem ser encontrados vídeos ilustrativos da utilização da ferramenta. Sugestões ou dúvidas acerca deste material podem ser enviadas para nathansombra@hotmail.com.

REFERÊNCIAS

- CARLSON, E. Don't Gamble with Physical Properties for Simulations. **Chemical Engineering Process**, p. 35–46, 1996.
- CASTIER, M.; AMER, M. M. XSEOS: An evolving tool for teaching chemical engineering thermodynamics. **Education for Chemical Engineers**, v. 6, n. 2, p. e62–e70, abr. 2011.
- DO CARMO, F. R. **Desenvolvimento de ambiente computacional para cálculos termodinâmicos de substâncias puras e misturas e modelagem de Equilíbrio Líquido-**

Vapor a pressões baixas e moderadas utilizando Equações de Estado Cúbicas. Universidade Federal do Ceará, 2009.

FRESHWATER, D.; PIKE, K. Vapor-liquid equilibrium data for systems of acetone-methanol-isopropanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 12, n. 2, p. 179–183, 1967.

HILL, D.; JUSTICE, F. C. Understand thermodynamics to improve process simulations. **Chemical Engineering Progress**, v. 107, n. 12, p. 20–25, 2011.

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

MICHELSSEN, M. L. Simplified flash calculations for Cubic Equations of State. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 25, n. 5, p. 184–188, 1986.

NEMTSOV, M. S. Liquid-Vapor Equilibrium in Binary Systems of Hydrocarbons with Acetone. **Journal of Applied Chemistry of the USSR**, v. 34, p. 313–319, 1961.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5th. ed. McGraw-Hill, 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3rd. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.

PRAUSNITZ, J. M.; TAVARES, F. W. Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria for Standard Chemical Engineering Operations. **AIChE Journal**, v. 50, n. 4, p. 739–761, 2004.

RADHAMMA, M. et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for dimethylsulfoxide with chloroethanes and chloroethenes. **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, n. 2, p. 374–377, 2008.

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. McGraw-Hill, 2005.

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