

Editores

Alexandre Loureiro Madureira (Editor Chefe)

Laboratório Nacional de Computação Científica - LNCC

Petrópolis, RJ, Brasil

Amanda Liz Pacífico Manfrim Perticarrari

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP

Jaboticabal, SP, Brasil

Edson Luiz Cataldo Ferreira

Universidade Federal Fluminense - UFF

Niterói, RJ, Brasil

Eduardo V. O. Teixeira (Editor Executivo)

Universidade Federal do Ceará - UFC

Fortaleza, CE, Brasil

Jorge Manuel Vieira Capela

Universidade Estadual Paulista - UNESP

Araraquara, SP, Brasil

Sandra Augusta Santos

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas, SP, Brasil

A Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e Computacional - SBMAC publica, desde as primeiras edições do evento, monografias dos cursos que são ministrados nos CNMAC.

Para a comemoração dos 25 anos da SBMAC, que ocorreu durante o XXVI CNMAC em 2003, foi criada a série **Notas em Matemática Aplicada** para publicar as monografias dos minicursos ministrados nos CNMAC, o que permaneceu até o XXXIII CNMAC em 2010.

A partir de 2011, a série passa a publicar, também, livros nas áreas de interesse da SBMAC. Os autores que submeterem textos à série Notas em Matemática Aplicada devem estar cientes de que poderão ser convidados a ministrarem minicursos nos eventos patrocinados pela SBMAC, em especial nos CNMAC, sobre assunto a que se refere o texto.

O livro deve ser preparado em **Latex (compatível com o Miktex versão 2.9)**, as **figuras em eps** e deve ter entre **80 e 150 páginas**. O texto deve ser redigido de forma clara, acompanhado de uma excelente revisão bibliográfica e de **exercícios de verificação de aprendizagem** ao final de cada capítulo.

Veja todos os títulos publicados nesta série na página
http://www.sbmac.org.br/p_notas.php

ASPECTOS MATEMÁTICOS E COMPUTACIONAIS NO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE MISTURAS

Loena Marins do Couto

loena@iprj.uerj.br

Francisco Duarte Moura Neto

fmoura@iprj.uerj.br

Laboratório de Tecnologia da Informação

Instituto Politécnico do Rio de Janeiro

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Gustavo Mendes Platt

??

??

??

FURGS

Coordenação Editorial: Igor Leite Freire

Coordenação Editorial da Série: Alexandre L. Madureira

Editora: SBMAC

Capa: Matheus Botossi Trindade

Patrocínio: SBMAC

Copyright ©2017 by Eliana Xavier Linhares de Andrade, Cleonice Fátima Bracciali e Rogério da Silva. Direitos reservados, 2017 pela SBMAC. A publicação nesta série não impede o autor de publicar parte ou a totalidade da obra por outra editora, em qualquer meio, desde que faça citação à edição original.

Catálogo elaborado pela Biblioteca do IBILCE/UNESP
Bibliotecária: Maria Luiza Fernandes Jardim Froner

Andrade, Eliana X. L.

Frações Contínuas: Propriedades e Aplicações - São Carlos, SP :
SBMAC, 2017, ?? p., 21.5 cm - (Notas em Matemática
Aplicada; v. ??)

e-ISBN ???????

1. Frações Contínuas 2. Relação de Recorrência 3. Convergentes
I. Andrade, Eliana X. L. II. Bracciali, Cleonice F.
III. Silva, Rogério . IV. Título. V. Série

CDD - 51

A minha amada Esposa ou Esposo.
Às minhas filhas Fulana e Ciclana.
Ao meu sobrinho Fulano de Tal.
Dedico

Agradecimentos

Conteúdo

Prefácio	xiii
1 Separação de fases na indústria de petróleo e gás	1
1.1 Introdução	1
1.2 Uma demanda crescente por energia	1
1.3 Equações de estado e simuladores de processos de separação	2
1.4 O problema do grande número de componentes	5
1.5 Aproximação da matriz de interação binária	6
2 Equações de estado	7
2.1 Modelagem termodinâmica de uma substância	7
2.2 Formulação geral de equações de estado cúbicas para uma substância	8
2.3 A equação de Peng-Robinson	9
2.4 Termodinâmica de misturas	11
2.4.1 Regras de mistura clássicas	11
2.4.2 Formulação matricial das regras de mistura e regras de combinação	12
2.4.3 Equação de estado cúbica para uma mistura	13
2.5 Equação de estado de Peng-Robinson para misturas	13
3 Distância entre matrizes	15
3.1 Introdução	15
3.2 Norma, produto interno e distância	15
3.3 O operador vec	17
3.3.1 Produtos internos no conjunto das matrizes	17
3.3.2 Propriedades do operador vec	18
4 Equilíbrio termodinâmico líquido-vapor	21
4.1 Balanço de massa	21
4.2 Equilíbrio termodinâmico	23
4.3 Fugacidade	25
4.4 Equilíbrio líquido-vapor	27
4.4.1 Sistema não-linear para o cálculo dos pontos de bolha e de orvalho	27
4.5 Uma formulação alternativa das equações de equilíbrio termodinâmico	28
4.5.1 Variáveis para a descrição das frações molares da mistura	29
4.5.2 Equações do equilíbrio segundo as novas variáveis	30
4.6 Sistema não-linear para o cálculo dos ponto de bolha e orvalho - variáveis alternativas	32
4.6.1 Cálculo de ponto de bolha	33
4.6.2 Cálculo de ponto de orvalho	33

5	Teorema de redução	35
5.1	Introdução	35
5.2	Potencial químico e a energia livre de Gibbs	36
5.3	Aplicação do teorema de redução ao problema físico original	40
6	Algoritmo de redução	45
6.1	Introdução	45
6.2	Formulação variacional do método de redução na norma de Frobenius	45
6.3	Aplicação do método	46
7	Distância proveniente da energia	55
7.1	Introdução	55
7.2	Resíduo de aproximação	55
7.3	Resíduo de aproximação total	56
7.3.1	Espaço composicional — Simplexos	56
7.3.2	Espaço dos parâmetros de energia	56
7.3.3	Média do resíduo	57
7.3.4	Distância da energia	57
7.4	Estrutura da matriz do produto interno	58
7.4.1	Estrutura da matriz da composição	58
7.4.2	Média da matriz da composição	61
7.4.3	Matriz do parâmetro de energia	64
7.4.4	Processos isotérmicos e não-isotérmicos — média da matriz do parâmetro de energia	65
7.5	Média no espaço composicional restrito	65
8	Representação de matrizes de posto fixo	67
8.1	Introdução	67
8.2	Considerações iniciais	67
8.3	Soma de matrizes de posto um	68
8.4	Não unicidade da representação	70
8.5	Comparação entre os problemas de minimização	71
8.6	Comparação entre aproximações de posto baixo	72
9	Otimização do problema	73
9.1	Introdução	73
9.2	Conceitos básicos de otimização de função	73
9.3	Existência de matrizes de posto menor aproximando a matriz de interação binária	74
9.4	Condições de otimalidade	76
9.5	Método de Newton — dificuldades	76
9.5.1	Singularidade da hessiana	77
9.6	Método da evolução diferencial	78
10	Algoritmo de redução segundo a nova abordagem	81
10.1	Introdução	81
10.2	Aplicação do método	82
11	Voltando das variáveis reduzidas às variáveis originais do problema	85

12 Resultados da aplicação para alguns exemplos de misturas	87
12.1 Introdução	87
12.2 Processo isotérmico	89
12.3 Processo não-isotérmico	91
12.4 Conclusões	95

Prefácio

Atualmente existem modelos matemáticos capazes de prever acuradamente as propriedades de estado de uma mistura, sendo esta tarefa extremamente importante no contexto da Engenharia Química, uma vez que estas informações podem ser empregadas para avaliar a performance de processos químicos. Ademais, eles são de fundamental importância para a simulação de reservatórios de petróleo e processos de separação. Tais modelos são conhecidos como equações de estado, e podem ser usados em problemas de equilíbrio de fases, principalmente no equilíbrio líquido-vapor. O teorema de redução fornece as condições para a redução de dimensionalidade do problema de equilíbrio de fases para misturas multicomponentes descritas por equações de estado cúbicas e regras de mistura e combinação clássicas. Este método é muito vantajoso na presença de um número grande de componentes, ao promover uma redução significativa no tempo de computação, ainda obtendo resultados acurados. A redução é efetivamente empregada pela aproximação de posto baixo de matrizes na formulação do problema. Alguns trabalhos atuais comparam várias técnicas utilizadas para calcular a matriz aproximada de maneira que o problema reduzido apresente resultados mais próximos do problema completo (clássico). Neste livro utiliza-se o produto interno de Frobenius bem como o produto interno proveniente do parâmetro de energia — fisicamente motivado — na definição de aproximação, resultando em dois métodos para obter a aproximação e a redução de dimensionalidade, o método baseado na decomposição em valores singulares e um método novo baseado na evolução diferencial. Os métodos são testados calculando-se o equilíbrio de fase em algumas misturas-teste e os resultados são comparados, fornecendo pressões de ponto de orvalho sob especificação da temperatura. Observa-se que a evolução diferencial é capaz de fornecer dados que permitem predizer o equilíbrio aplicando a técnica de redução sem perda na acurácia dos resultados, que são qualitativamente superiores aos resultados obtidos aplicando a decomposição em valores singulares e muito próximos aos resultados produzidos pela abordagem clássica.

Rio de Janeiro, 01 de setembro de 2018.

Loena Marins do Couto
Francisco Duarte Moura Neto
Gustavo Mendes Platt

Capítulo 1

Separação de fases na indústria de petróleo e gás

1.1 Introdução

Neste capítulo inicial apresenta-se uma motivação para o trabalho e os seus principais objetivos, bem como chega-se a duas quantidades extremamente importantes no estudo em questão: o parâmetro de energia de uma fase multicomponente (presente nas equações de estado) e a matriz de parâmetros de interação binária entre componentes de uma mistura. Em capítulos subsequentes, tais ideias serão formalizadas, no entanto esta introdução serve para contextualizar o problema.

1.2 Uma demanda crescente por energia

O planejamento energético vem se tornando um assunto extremamente importante para o desenvolvimento das sociedades nas últimas décadas. O mundo ainda é essencialmente dependente da indústria do petróleo, não obstante todas as questões ambientais a ela relacionadas.

A Figura 1.1 apresenta uma projeção da Agência Ambiental dos EUA para o consumo mundial de energia, por fonte de energia. Os dados históricos estão disponíveis até o ano de 2012. A partir daí, são feitas previsões. Nota-se que embora haja aumento considerável no uso de fontes renováveis e de energia nuclear, o uso de combustíveis líquidos e gás natural — essencialmente fósseis — ainda será predominante até o ano de 2040.

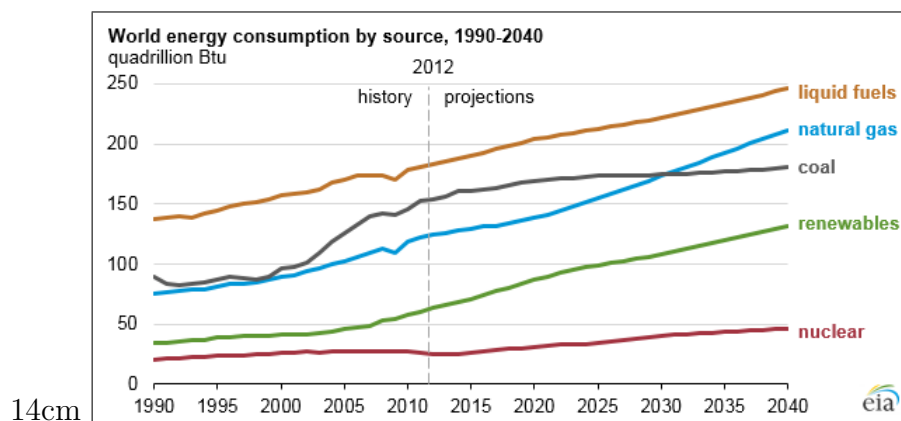


Figura 1.1: Expectativa do consumo de energia por fonte

Neste cenário, o problema de calcular como se dá o equilíbrio de fases fluidas em uma mistura

merece destaque, uma vez que toda a indústria de separação de óleo é baseada na previsão da coexistência de fases.

Mais ainda, considerando a situação brasileira — a existência de muitas reservas de óleo na camada pré-sal — a demanda por estudos do equilíbrio de fases fluidas é evidente para o desenvolvimento do país e sua segurança energética.

1.3 Equações de estado e simuladores de processos de separação

A maneira mais usual de representar-se o comportamento de fases fluidas baseia-se no uso de *equações de estado*. Uma equação de estado é uma relação do tipo $f(n, P, V, T) = 0$, em que f é uma função a quatro variáveis, n é o número de mols da substância, P é a pressão absoluta, V é o volume e T é a temperatura absoluta. A mais simples das equações de estado é a *equação do gás ideal* ou equação de Clapeyron, [15]. Um gás é dito ideal quando formado de um número muito grande de pequenas partículas, as moléculas, que tem um movimento rápido e aleatório, sofrendo colisões perfeitamente elásticas, de modo a não perder quantidade de movimento. Usualmente, a equação do gás ideal é representada como

$$PV = nRT,$$

onde R é chamada de constante universal dos gases. Tal equação, embora muitas vezes empregada em cálculos de engenharia, não representa de maneira acurada o comportamento termodinâmico de fluidos sob altas pressões, mesmo que em fase gasosa, nem de líquidos.

Uma outra forma de representar-se um gás ideal é empregando a ideia de volume molar, \bar{V} — volume ocupado por 1 mol de substância — que é calculado por $\bar{V} = V/n$. Neste caso, a equação torna-se

$$P\bar{V} = RT.$$

Uma óbvia deficiência da equação do gás ideal decorre do seguinte fato:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \bar{V} = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{RT}{P} = 0.$$

Ora, a equação do gás ideal não é capaz de representar, então, o volume de *empacotamento* de moléculas ou átomos de uma substância, situação na qual estes estão extremamente próximos, o que certamente ocorre em líquidos. Em outras palavras, a equação do gás ideal não permite que moléculas ou átomos ocupem uma porção do espaço.

A equação de Abel-Nobel

$$P(\bar{V} - b) = RT,$$

onde o parâmetro b é chamado *covolume*, representa uma modificação útil em altas pressões como é verificado a seguir. Agora, o problema das moléculas “não ocuparem espaço” foi resolvido uma vez que

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \bar{V} = \lim_{P \rightarrow \infty} \left(b + \frac{RT}{P} \right) = b.$$

Assim, o covolume b representa o mínimo volume ocupado pelas moléculas/átomos, quando a pressão tende a infinito. Diz-se, então, que o covolume é uma medida representando as *forças repulsivas* existentes entre moléculas ou átomos. Por outro lado, tal equação ainda não é capaz de representar ao mesmo tempo o comportamento de fases líquida e vapor.

A célebre equação de van der Waals, [20], foi a primeira equação de estado capaz de representar simultaneamente a existência de mais de uma fase fluida. Tal equação escreve-se como

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}.$$

Nesta equação aparece um outro parâmetro, representado por a , que se constitui numa medida de *forças atrativas* entre as moléculas, também chamado de *parâmetro de energia*. Tendo como premissa que o parâmetro a é positivo nota-se que a existência da parcela a/\bar{V}^2 implica em uma diminuição da pressão em comparação com a equação de Nobel-Abel e também com a equação do gás ideal. Ora, entendendo-se a pressão (em um vaso, por exemplo) como efeito do choque de moléculas ou átomos com a parede de um recipiente, a existência do parâmetro a aponta para algum tipo de interação entre moléculas/átomos que faz com que o número de colisões com as paredes seja menor. Desta forma, explica-se a relação entre forças atrativas e o parâmetro a .

Modernamente, diversas equações de estado baseiam-se em diferentes propostas para avaliação dos parâmetros de energia a e de covolume b . Tais parâmetros dependem da substância em questão e são normalmente expressos em termos das coordenadas do ponto crítico da substância (temperatura crítica e pressão crítica). O ponto crítico corresponde à situação a partir da qual o equilíbrio entre fases não mais existe.

A Figura 1.2 [?] apresenta o diagrama pressão-volume para uma substância pura, isto é, uma representação do domínio da temperatura como função da pressão e do volume,

$$T = \frac{\bar{V} - b}{R} - \left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right),$$

munida de outras informações, como especificado em seguida. As linhas em azul são chamadas *isotermas*, e representam lugares geométricos de mesma temperatura. A porção do diagrama abaixo da linha contínua em preto corresponde à região bifásica. O máximo da curva em preto, com a pressão em função do volume, é a pressão crítica (P_c), e o ponto de máximo é o volume crítico (V_c). Para pressões acima da pressão crítica, a substância encontra-se em uma fase fluida fora do equilíbrio termodinâmico, conhecida como fase supercrítica. O lado esquerdo à curva em preto, abaixo da linha horizontal de pressão crítica, corresponde à fase líquida e o lado direito constitui a fase vapor.

A Figura 1.2 serve ainda para entender-se porque uma equação do tipo van der Waals (reescrita como equação cúbica para o volume) é capaz de representar simultaneamente as fases líquida e vapor: dado um par temperatura-pressão, a solução da equação para o volume produzirá três raízes (três raízes reais ou uma raiz real e duas complexas conjugadas). Como a pressão constante corresponde a uma linha horizontal no diagrama, e temperatura constante corresponde a uma curva em azul — veja Figura 1.2 —, pode-se ter por interseção, entre as curvas de pressão constante e temperatura constante, três valores para o volume, ou apenas um.

Analisemos inicialmente o caso de três raízes reais (baixos valores de pressão no diagrama): claramente a equação cúbica produzirá uma raiz que representa o volume do líquido (menor raiz) e outra que representa o volume do vapor (maior raiz), conforme os pontos em amarelo no diagrama. A raiz intermediária não possui significado físico e deve ser descartada. Conforme a pressão aumenta, as três raízes reais ficam cada vez mais próximas, até que colapsam em um único ponto, já mencionado, o chamado ponto crítico (representado em vermelho no diagrama). A partir daí, tem-se somente uma raiz real. Exatamente no ponto crítico, os máximos e mínimos exibidos pelas isoterma, escrita como P em função de V , convertem-se em um ponto crítico e de

inflexão de uma isoterma, daí, satisfaz as equações

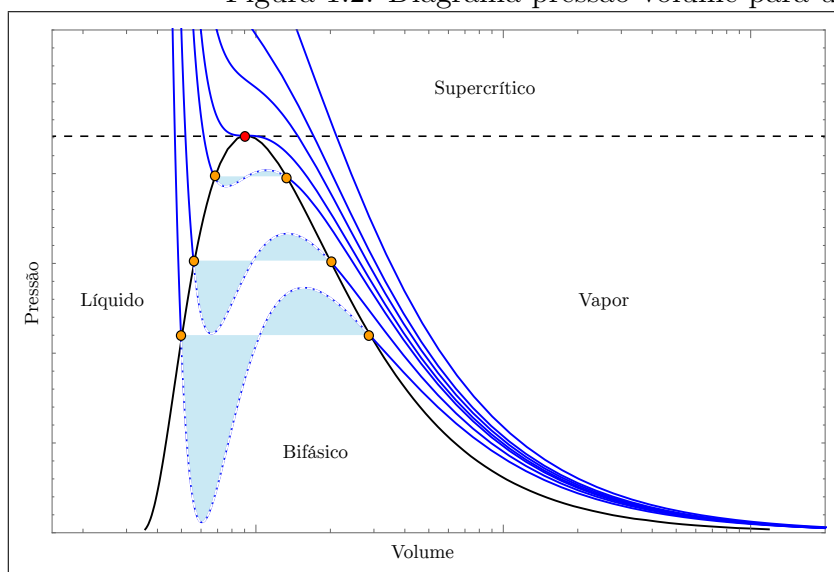
$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_{T=T_c} = 0,$$

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

A solução simultânea destas equações permite que os parâmetros a e b sejam escritos em termos das coordenadas do ponto crítico, a temperatura crítica, T_c , e a pressão crítica, P_c .

14cm

Figura 1.2: Diagrama pressão-volume para uma substância pura.



O cenário existente na indústria de petróleo ainda é, em essência, baseado neste tipo de abordagem. Equações de estado mais modernas, como as equações de Soave [16] e de Peng-Robinson [11] apresentam estrutura similar à de van der Waals, com a vantagem de serem mais acuradas pela introdução de um terceiro parâmetro (chamado fator acêntrico).

Um outro problema a ser considerado vem do fato de que o petróleo não é uma substância pura, mas uma mistura extremamente complexa. Portanto, as ideias desenvolvidas para as equações de estado devem ser estendidas para misturas. Tal extensão é feita por um conjunto de regras, chamadas *regras de mistura* e *regras de combinação*, das quais as mais usuais são expressas por

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_{ij} z_i z_j, \quad \text{com } a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}, \quad \text{e } b_m = \sum_{i=1}^N b_{c_i} z_i. \quad (1.3.1)$$

Nas expressões anteriores a_m e b_m , respectivamente o parâmetro de energia e o covolume de uma mistura, são dados pelas regras de mistura de substâncias onde a_i e b_{c_i} são o parâmetro de energia e o covolume da substância i , z_i refere-se à fração molar do componente (substância) i , em qualquer das fases em equilíbrio, quer líquida quer vapor, N é o número total de componentes da mistura e a_{ij} representa o parâmetro de energia entre as componentes i e j , dada pela regra de combinação — assim chamada pois deriva uma expressão para um parâmetro “cruzado” (obtido por uma média geométrica) entre os parâmetros de energia das duas substâncias — enquanto as outras duas equações são as regras de mistura.

Em que pese o notável desenvolvimento dos modelos termodinâmicos nas últimas décadas, a previsão acurada do comportamento das fases ainda depende de informações advindas de dados

experimentais de fases em equilíbrio. Neste sentido, as regras de combinação frequentemente incorporam *parâmetros de interação binária*, na seguinte forma:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - c_{ij}),$$

onde c_{ij} é chamado *parâmetro de interação binária simétrico* (pois aqui $c_{ij} = c_{ji}$; há outros modelos com parâmetros de interação assimétricos).

A obtenção de tais parâmetros é feita a partir de conjuntos de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. Empregando-se procedimentos do tipo máxima verossimilhança são obtidos os parâmetros c_{ij} que promovam a maior aderência do modelo aos dados experimentais. Tais parâmetros estão tabelados para muitos pares de substâncias encontradas nos óleos e são também disponibilizados em diversos simuladores de processo comerciais, como o Aspen Plus, Aspen HYSYS, CHEMCAD, Petrox (desenvolvido pela PETROBRAS), etc. Estes simuladores são extensamente empregados na indústria do petróleo, tanto em simulação quanto em projeto de equipamentos.

1.4 O problema do grande número de componentes

O cenário apresentado na seção anterior implica, portanto, no uso de equações de estado para problemas de equilíbrio líquido-vapor em óleos. Ora, tendo em conta que o número de componentes do petróleo é elevado, o número de equações de equilíbrio a serem resolvidas pode ser proibitivo do ponto de vista computacional. Ademais, a convergência de métodos numéricos pode também tornar-se mais sensível em sistemas de grande porte.

Este livro insere-se, então, no estudo de técnicas de redução de dimensionalidade para problemas de equilíbrio de fases com muitas substâncias. Isto é, procura-se um modelo matemático que ainda representando a situação física de forma suficientemente acurada, trabalhe com um número reduzido de variáveis.

O sistema de equações não-lineares a ser resolvido para o equilíbrio de fases escreve-se como:

$$f_i^V = f_i^L, \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

A grandeza f_i é chamada *fugacidade* do componente i na fase em questão, conforme indicado pelo sobrescrito, sendo L no caso da fase líquida e V no caso da fase vapor. A obtenção das relações de equilíbrio é clássica e pode ser consultada em livros de Termodinâmica. O que deve ser ressaltado aqui é que a fugacidade está relacionada ao modelo de equação de estado escolhido. Assim, há uma estreita ligação entre o sistema a ser resolvido para determinação do equilíbrio e o modelo de equação de estado utilizado.

Por exemplo, para a equação de estado de Peng-Robinson [11], o coeficiente de fugacidade de uma substância i , φ_i — *i.e.*, a razão entre a fugacidade e a pressão parcial da substância — satisfaz

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{b_m} \left[\frac{\partial(n b_m)}{\partial n_i} \right] (Z - 1) - \log(Z - B) - \\ - \frac{a_m}{2\sqrt{2}b_m RT} \left[\frac{1}{a_m} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial(n^2 a_m)}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial(n b_m)}{\partial n_i} \right) \right] \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right),$$

sendo n o número total de mols da mistura e n_i o número de mols da substância i . As quantidades Z e B serão definidas posteriormente, mas o que importa neste ponto é que o coeficiente de fugacidade e, portanto, a fugacidade, dependem dos valores de a_m , b_m e de suas derivadas em relação ao número de mols.

Assim, considerando a necessidade de solução de problemas envolvendo um grande número de componentes (altos valores de N), surgem ideias para se reduzir o tamanho do problema. Há diversas alternativas, como por exemplo o uso de pseudocomponentes, mas este livro trata da representação do problema de equilíbrio de fases em uma dimensão r menor do que N , empregando-se técnicas de aproximação de matrizes por matrizes de posto inferior aplicada à *matriz de interação binária*, constituída pelos parâmetros de interação binários das componentes da mistura [2].

1.5 Aproximação da matriz de interação binária

Considera-se agora a questão de como aproximar a matriz de interação binária. Uma abordagem possível foi apresentada por [5]. Tal proposta baseia-se na aproximação da matriz de interação binária de modo a minimizar a norma de Frobenius entre a matriz original e uma matriz de posto inferior. A minimização pode ser conduzida a partir da determinação da decomposição em valores singulares da matriz de interação binária.

Mais recentemente, [2] apresentaram uma nova abordagem para a aproximação de tal matriz, com foco no parâmetro de energia a_m em vez da matriz, *per si*. A ideia é extremamente razoável, uma vez que a matriz de interação binária afeta somente o parâmetro de energia (e suas derivadas). Para tanto, tais autores definiram um erro consistindo na diferença entre o parâmetro de energia original e aquele aproximado e aplicaram técnicas de minimização a esse erro.

As técnicas de aproximação em questão inserem-se no contexto das chamadas “aproximações de baixo posto”. Em inglês, conhecidas pelas primeiras letras das palavras *low rank approximations*, ou LRA. Para o caso da aproximação da matriz de parâmetros de interação binária, baseada na obtenção da decomposição em valores singulares, já mencionado, seleciona-se uma matriz de posto reduzido r construída focando nos r maiores valores singulares, a qual minimiza a norma de Frobenius (que, em particular, não apresenta ponderação) da diferença entre a matriz original e a aproximada, como é garantido pelo Teorema de Eckart-Young-Mirsk, veja [3]. Por outro lado, a minimização do erro do parâmetro de energia da equação de estado implica em uma “aproximação de baixo posto ponderada” (em inglês “weighted low rank approximation”, WLRA, [17]), uma vez que os parâmetros de energia das substâncias puras e a composição da fase agem como ponderadores na medição da distância entre a matriz e sua aproximação.

Embora tal formulação tenha sido apresentada por [2], há inúmeros pontos a serem elucidados. A aproximação ponderada por matrizes de posto fixo de uma matriz dada divide-se em duas classes. Na primeira, o produto interno subjacente ao cálculo da norma ponderada tem ponderação pontual, *i.e.*, em cada entrada da matriz e as aproximações de posto baixo têm sido alvo de investigações há mais tempo, [17], sendo ainda capaz de um tratamento analítico mais simples. Na outra classe, a ponderação envolve acoplamento, duas a duas, das diferentes entradas da matriz. Este último tipo de ponderação e a respectiva noção de aproximação é a que se faz necessária para os problemas de equilíbrio de fases e para a qual menos teoria tem sido desenvolvida e investigações tem recebido. A formulação como um problema de minimização envolve muitos desafios, em particular pela falta de representação única de matrizes de posto dado. Por este motivo, o problema passa a ter um contínuo de minimizadores, o que torna a tarefa de minimização árdua e estimulante. Diversos métodos de minimização livre ou com restrições podem ser testados nas aplicações de engenharia do equilíbrio de fases.

No segundo capítulo introduz-se os conceitos termodinâmicos necessários para estabelecer o equilíbrio de fases, na forma tradicional (sem redução). Em capítulos posteriores, demonstra-se a nova abordagem proposta, aplicando a redução de dimensionalidade.

Capítulo 2

Equações de estado

Neste capítulo são apresentados os conceitos relativos ao estado termodinâmico de uma substância, generalidades acerca de equações de estado, as equações de estado cúbicas e suas raízes, as regras de mistura e combinação e, por fim, as propriedades do equilíbrio de fases. Tal fundamentação justifica-se por permitir uma leitura mais contínua sem excessivas consultas à literatura. Uma apresentação alternativa é fisicamente motivada pode ser encontrada em [14].

2.1 Modelagem termodinâmica de uma substância

A criação de modelos é uma tarefa relevante na engenharia química e em ciências correlatas. Especificamente, a modelagem matemática de sistemas fluidos tem por objetivo correlacionar as propriedades termodinâmicas do sistema, desenvolvendo modelos matemáticos capazes de prever, com alguma exatidão, as mesmas.

Os modelos termodinâmicos podem ser utilizados na avaliação de desempenho, além de serem cruciais para que trabalhos de simulação alcancem resultados satisfatórios. Estes modelos são conhecidos como equações de estado (EDE) e constituem-se em um conjunto de equações que correlacionam as variáveis de estado dos fluidos, permitindo a modelagem termodinâmica de processos químicos.

No decorrer dos anos, várias equações de estado vêm sendo propostas e se diferenciam por características específicas em relação à teoria em que se baseiam, ao grau de complexidade matemática, ao grau de precisão e à aplicabilidade.

Com o uso da EDE é possível o cálculo de várias propriedades termodinâmicas, tais como propriedades térmicas (entalpias, entropias, capacidades caloríficas etc.), propriedades volumétricas (volumes molares e densidades), propriedades de equilíbrio de substâncias puras e de misturas (pressão de vapor, entalpia de vaporização ou calor latente, do equilíbrio líquido-vapor de misturas), entre outras [19].

Este livro utiliza equações cúbicas de estado (EDEC). Além de despertarem grande interesse por serem ferramentas de cálculo para a determinação de várias outras propriedades, as EDECs são incorporadas a *softwares* que realizam cálculos com o auxílio de computadores em simuladores de processo para aplicações industriais ou científicas [19]. Existem várias EDECs, mas apenas algumas, que são objeto de uso neste livro, são comentadas a seguir.

As EDECs são utilizadas em diversos projetos de engenharia química, em especial na área de simulação de reservatórios de petróleo. Estas equações apresentam, em sua maioria, um pequeno número de termos e parâmetros, facilitando a manipulação matemática necessária para o cálculo de outras propriedades, bem como a obtenção da solução do problema de equilíbrio líquido-vapor.

As principais EDECs são as equações propostas em van der Waals [20], Redlich Kwong [13],

Soave [16] e Peng Robinson [11]. Estas equações, além de generalidade e grande aplicabilidade, o que é característica de grande parte das EDECs, também são capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de gases, veja [14]. Tal característica permite a utilização de uma única equação para ambas as fases.

2.2 Formulação geral de equações de estado cúbicas para uma substância

A celebrada equação de van der Waals, $P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$, pode ser escrita como uma equação cúbica no volume \bar{V} ,

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

na qual \bar{V} é o volume molar, P é a pressão, T é a temperatura e R é a constante ideal dos gases.

Semelhante ao que foi apresentado para a equação de van der Waals, uma EDEC pode ser escrita em termos de volumes molares. No entanto, sem perda de generalidade, é preferível escrevê-la usando o fator de compressibilidade, que é a relação entre o volume molar medido de um gás real dividido pelo volume molar de um gás ideal. Sendo $Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$ o fator de compressibilidade, então uma EDEC na forma cúbica pode ser escrita em termos deste fator como

$$Z^3 + CZ^2 + DZ + E = 0, \quad (2.2.1a)$$

com

$$C = -(1 + B - uB), \quad D = (A + hB - uB - uB^2), \quad E = -(AB + hB^2 + hB^3), \quad (2.2.1b)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad (2.2.1c)$$

onde, recorda-se, a é o parâmetro de energia e b é o covolume. Os parâmetros u e h , obtidos experimentalmente, dependem de qual EDEC se representa e são dados na Tabela 2.3, apresentada na próxima seção. Para a equação de van der Waals, $h = u = 0$, donde a Equação 2.2.1a se reduz a

$$Z^3 - \left(1 + \frac{bP}{RT}\right)Z^2 + \frac{aP}{(RT)^2}Z - \frac{abP^2}{(RT)^3} = 0. \quad (2.2.2)$$

Calculando-se o fator de compressibilidade Z , *i.e.*, as raízes da Equação 2.2.1a, pode-se obter o volume molar $\bar{V} = \frac{ZRT}{P}$, desde que a pressão e a temperatura sejam conhecidas. Para cada EDEC tem-se coeficientes diferentes para a Equação 2.2.1a.

Reescrevendo a equação de estado cúbica para uma substância pura i , tem-se,

$$Z_i^3 + C_i Z_i^2 + D_i Z_i + E_i = 0, \quad (2.2.3a)$$

sendo,

$$Z_i = \frac{P\bar{V}_i}{RT}, \quad C_i = -(1 + B_i - uB_i), \quad D_i = (A_i + h_i B_i - uB_i - uB_i^2), \quad E_i = -(A_i B_i + h_i B_i^2 + h_i B_i^3), \quad (2.2.3b)$$

onde

$$A_i = \frac{a_i P}{(RT)^2}, \quad B_i = \frac{b_i P}{RT}, \quad (2.2.3c)$$

com a_i e b_i , respectivamente, os parâmetros de energia e covolume da substância i . Mais adiante é apresentada uma formulação mais detalhada destes parâmetros.

Tabela 2.1: Algumas constantes termodinâmicas

S_0	S_1	S_2	Ω_a	Ω_b

2.3 A equação de Peng-Robinson

Nesta seção, apresenta-se um estudo mais detalhado da equação de estado escolhida para a solução dos problemas propostos em capítulos posteriores. Segue então, um estudo da equação de estado de Peng-Robinson.

Sejam P , \bar{V} e T a pressão, o volume molar (volume de um mol na substância) e a temperatura. O equilíbrio termodinâmico da equação de estado de Peng-Robinson é

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}^2 + 2b\bar{V} - b^2} , \quad (2.3.4a)$$

com R a constante universal dos gases, a o parâmetro de energia, e b o covolume. Aqui

$$a(T) = \frac{\Omega_a (RT_c)^2}{P_c} \alpha(T) , \quad (2.3.4b)$$

com

$$\alpha(T) = [1 + S(\omega)(1 - (T/T_c)^{\frac{1}{2}})]^2 , S(\omega) = S_0 + S_1\omega + S_2\omega^2 , \quad (2.3.4c)$$

e

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} . \quad (2.3.4d)$$

T_c , P_c são temperatura e pressão críticas, respectivamente e ω é o fator acêntrico da substância. Note que S é uma constante que depende da substância. Outras constantes são Ω_a , Ω_b and S_i , $i = 0, 1, 2$. A Tabela 2.1 apresenta algumas dessas constantes.

Por uma simples manipulação algébrica, a equação de PR pode ser reescrita como uma equação cúbica para o volume \bar{V} , com coeficientes dependentes em T e \bar{V} ,

$$P\bar{V}^3 + (Pb - RT)\bar{V}^2 - (3b^2P + 2bRT - a(T))\bar{V} - Pb^3 + b^2RT - a(T)b = 0. \quad (2.3.5)$$

Apresenta-se a seguir uma série de observações sobre esta equação:

1. Este modelo termodinâmico do estado de equilíbrio de uma substância admite que a substância esteja no estado de vapor, líquido e também em um estado bifásico líquido + vapor.
2. Em princípio, pode-se verificar a Equação 2.3.4 ou 2.3.5 define uma superfície em \mathbb{R}^3 . Isto é equivalente a escrever, localmente perto de cada ponto que satisfaz a equação, uma das variáveis, P , \bar{V} ou T , como uma função das outras duas.
3. Denota-se por $F(P, \bar{V}, T)$ o lado esquerdo da Equação 2.3.5, e calculando-se seu gradiente, obtém-se

$$\frac{\partial F}{\partial P} = \bar{V}^3 + b\bar{V}^2 - 3b^2\bar{V} - b^3 , \quad (2.3.6a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \bar{V}} = 3\bar{V}^2P + 2(Pb - RT)\bar{V} - (3b^2P + 2bRT - a(T)) , \quad (2.3.6b)$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -R\bar{V}^2 - (2bR - a'(T))\bar{V} + b^2R - a'(T)b . \quad (2.3.6c)$$

Pelo teorema da função implícita em qualquer ponto satisfazendo a Equação 2.3.5, tal que o gradiente de F é não nulo, digamos, por exemplo, que $\partial F/\partial \bar{V}$ difere de zero, então, localmente, \bar{V} pode ser escrita como uma função de P e T .

4. Devido à interpretação física das variáveis, restringe-se as variáveis $P \geq 0$, $\bar{V} \geq 0$ e $T \geq 0$.
5. Observe que a Equação 2.3.4 define P em função de \bar{V} e T globalmente, sempre que o lado direito da eq. 2.3.4 pode ser calculado. Para isso, no entanto, \bar{V} e T têm que satisfazer algumas restrições. De fato, devido:

- à definição de $\alpha(T)$, obtém-se que $T \geq 0$;
- aos quocientes na expressão, obtém-se

$$\bar{V} \neq b, \bar{V} \neq (\sqrt{2} - 1)b, \text{ e } \bar{V} \neq -(1 + \sqrt{2})b. \quad (2.3.7)$$

Essas restrições podem ser descartadas se considerarmos que $\bar{V} > b^* > b$, onde b^* é definido a seguir. Isto é justificado considerando o limite de pressão infinita, quando o volume atingiria seu valor assintótico mínimo. Ao dividir Equação 2.3.5 por P e deixar $P \rightarrow \infty$, com temperatura fixa, obtém-se

$$\bar{V}^3 + b\bar{V}^2 - 3b^2\bar{V} - b^3 = 0. \quad (2.3.8)$$

Reescrevendo, fica-se com

$$(\bar{V}^2 - b^2)(\bar{V} + b) = 2b^2\bar{V}. \quad (2.3.9)$$

À esquerda, tem-se um polinômio que é positivo para $\bar{V} > b$ e igual a $(\sqrt{2} + 1)b^3$ em $\bar{V} = \sqrt{2}$ e $9b^3$ em $\bar{V} = 2b$, e à direita uma função linear, igual a $4\sqrt{2}b^3$ em $\bar{V} = \sqrt{2}b$ e $8b^3$ a $\bar{V} = 2b$. Portanto, existe um valor, b^* , entre $\sqrt{2}b$ e $2b$, $\sqrt{2}b < b^* < 2b$, raiz do polinômio Equação 2.3.8.

6. Pode-se verificar que \bar{V} não é globalmente, uma função de P e T , uma vez que na Equação 2.3.5, \bar{V} pode ter (e em alguns casos tem) três soluções reais.
7. Em princípio, quando se escolhe $P = P_c$ e $T = T_c$, Equação 2.3.5 deve ter apenas uma solução, denotada por \bar{V}_c , o volume crítico.
8. Da Equação 2.3.4, definindo P como uma função de \bar{V} e T , pode-se considerar o sistema de equações não lineares para \bar{V} e T ,

$$\frac{\partial P}{\partial \bar{V}} = 0, \quad \frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2} = 0, \quad (2.3.10)$$

que, em princípio, tem solução \bar{V}_c, T_c .

9. Em princípio, se $P < P_c$ e $T < T_c$, Equação 2.3.4 tem três raízes reais, denotadas ordenadamente por

$$\bar{V}^l < \bar{V}^b < \bar{V}^v. \quad (2.3.11)$$

Os sobrescritos l , b e v significam líquido, bifásico e vapor. É relevante apontar que cada uma dessas raízes depende da substância para a qual a equação PR é escrita e dependem da temperatura e da pressão, assim, em particular,

$$\bar{V}^l = \bar{V}^l(T, P), \quad \bar{V}^v = \bar{V}^v(T, P). \quad (2.3.12)$$

Tabela 2.2: Estado termodinâmico

$\bar{V} < \bar{V}^l(T, P)$	estado líquido
$\bar{V} = \bar{V}^l(T, P)$	ponto de bolha
$\bar{V}^l(T, P) < \bar{V} < \bar{V}^v(T, P)$	estado bifásico
$\bar{V} = \bar{V}^v(T, P)$	ponto de orvalho
$\bar{V} > \bar{V}^v(T, P)$	estado vapor

10. Dada uma substância, e especificada uma temperatura T , uma pressão P e um volume \tilde{V} , satisfazendo

$$\tilde{V} > \bar{V}^v(T, P) , \quad (2.3.13)$$

a substância está no estado de vapor. Se a temperatura e a pressão é mantida e o volume é diminuído até

$$\tilde{V} = \bar{V}^v(T, P) , \quad (2.3.14)$$

encontra-se o ponto de orvalho (transição do estado de vapor para o estado bifásico). Diminuindo mais ainda o volume, a substância entra em um estado bifásico, líquido + vapor, até atingir o volume

$$\tilde{V} > \bar{V}^l(T, P) , \quad (2.3.15)$$

quando se obtém o fenómeno do ponto de bolha (transição do estado líquido para o estado bifásico), e todo o vapor muda de fase para estado líquido.

Tabela 2.2 resume a teoria termodinâmica de estado de uma substância com estado termodinâmico (P, \bar{V}, T) satisfazendo Equação 2.3.4.

2.4 Termodinâmica de misturas

Nesta seção são discutidos conceitos relativos a misturas e à formulação de equações de estado cúbicas para misturas. As EDECs são adaptadas para serem utilizadas em misturas por um conjunto de regras chamadas regras de mistura e regras de combinação, conforme mencionado na Equação 1.3.1. O objetivo central do livro (o emprego de técnicas de redução de dimensionalidade) explora a forma das regras de mistura, com o consequente impacto nas EDECs para misturas.

2.4.1 Regras de mistura clássicas

Existem alguns tipos de regras de mistura que são úteis em situações outras (por exemplo, quando do uso de equações de estado em misturas fortemente polares). Aborda-se a regra de mistura de van der Waals, tendo em conta sua aplicação nas técnicas de redução aqui investigadas. Estas regras são também conhecidas como regras clássicas e são derivadas da teoria do fluido único. Não será abordada a teoria mencionada, mas somente se apresenta as equações resultantes.

Ademais, se escolhe a regra de mistura conhecidas por van der Waals-1 (VDW). Neste caso, os parâmetros de energia a_m e covolume b_m são dados (em uma mistura de N componentes), respectivamente, por

$$a_m = a_m(T, \mathbf{z}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_{ij} z_i z_j \quad , \quad b_m = b_m(\mathbf{z}) = \sum_{i=1}^N b_{ci} z_i \quad , \quad (2.4.16a)$$

onde,

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - c_{ij}) , \quad i, j = 1, \dots, N \quad , \quad (2.4.16b)$$

Tabela 2.3: Valores de u , h , Ω_a , Ω_b , e as equações para o cálculo dos termos α , das equações de estado cúbicas de van der Waals (VDW), Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (RKS) e Peng-Robinson (PR).

EDE	u	h	Ω_a	Ω_b	α				
VDW	0	0	27/64	1/8	$\alpha = 1$				
RK	1		0,4278	0,0867	$\alpha = T_r^{-0,5}$				
RKS					$\alpha = [1+S(1-T_r^{0,5})]^2$				
PR	2	−1	0,45724	0,07780	$S = \sum_{k=0}^2 S_k \times (\omega_i)^k$	EDE	S_k		
							S_0	S_1	S_2
						RKS	0,480	1,574	−0,176
						PR	0,37464	1,54226	−0,26992

$$a_i = \frac{\Omega_a (RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \alpha_i(T), \quad b_{c_i} = \frac{\Omega_b RT_{c_i}}{P_{c_i}}, \quad \text{e} \quad \alpha_i(T) = [1 + S(1 - T_r^{0,5})]^2, \quad (2.4.16c)$$

com $T_r = \frac{T}{T_{c_i}}$ e $S = S_0 + S_1 \omega_i + S_2 \omega_i^2$.

Aqui, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e P é a pressão. O valor dos parâmetros S_0, S_1, S_2, Ω_a e Ω_b , são obtidos experimentalmente e variam de acordo com a EDEC utilizada como pode ser observado na Tabela 2.3. O valor da temperatura da componente i no ponto crítico, T_{c_i} , da pressão da componente i no ponto crítico, P_{c_i} , dos coeficientes de interação binária entre as componentes i e j , c_{ij} , da fração molar da componente i na composição global da mistura, z_i , e do fator acêntrico da componente i , ω_i , são dados de acordo com a mistura utilizada e podem ser encontrados em [19], para alguns exemplos de misturas dadas pelo autor. O fator acêntrico é também chamado de fator acêntrico de Pitzer e representa um número associado a esfericidade das moléculas [12]. A Equação 2.4.16a representa as regras de mistura e a 2.4.16b, as regras de combinação.

2.4.2 Formulação matricial das regras de mistura e regras de combinação

Expressa-se em seguida, a matriz de interação binária, os parâmetros de energia e covolume de uma mistura, utilizando notação vetorial e matricial.

Seja $\mathbf{a} = (a_1, \dots, a_N)^t$ e denota-se $\sqrt{\mathbf{a}} = (\sqrt{a_1}, \dots, \sqrt{a_N})^t$. Então, a matriz $\bar{\mathbf{A}}$, cujas entradas são dadas por $\sqrt{a_i a_j}$, pode ser escrita como $\bar{\mathbf{A}} = \sqrt{\mathbf{a}}(\sqrt{\mathbf{a}})^t$.

Seja ainda \bullet a operação de multiplicação entrada a entrada de matrizes, $(\mathbf{A} \bullet \mathbf{B})_{ij} = (\mathbf{A})_{ij}(\mathbf{B})_{ij}$. O operador \circ é comutativo¹, $\mathbf{A} \bullet \mathbf{B} = \mathbf{B} \bullet \mathbf{A}$.

Substituindo a Equação 2.4.16b na Equação 2.4.16a, obtém-se

$$\begin{aligned} a_m &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{a_i a_j} (1 - c_{ij}) z_i z_j = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} (1 - c_{ij}) z_j \\ &= \mathbf{z}^t ((\sqrt{\mathbf{a}} \sqrt{\mathbf{a}}^t) \bullet \mathbf{C}) \mathbf{z} = \mathbf{z}^t (\bar{\mathbf{A}} \bullet \mathbf{C}) \mathbf{z}, \end{aligned} \quad (2.4.17a)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N b_{c_i} z_i = \mathbf{b}^t \mathbf{z}, \quad (2.4.17b)$$

com $\mathbf{z} = (z_1, z_2, \dots, z_N)^t$, $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_N)^t$, $\mathbf{b} = (b_{c_1}, b_{c_2}, \dots, b_{c_N})^t$ e — atenção — $(\mathbf{C})_{ij} = 1 - c_{ij}$. A matriz \mathbf{C} é construída a partir dos coeficientes de interação binária, c_{ij} , tendo entradas $1 - c_{ij}$ e será chamada aqui de *matriz de interação binária*.

¹Nota-se que o operador \circ é comutativo. De fato, $(\mathbf{A} \bullet \mathbf{B})_{ij} = (\mathbf{A})_{ij}(\mathbf{B})_{ij} = (\mathbf{B})_{ij}(\mathbf{A})_{ij} = (\mathbf{B} \bullet \mathbf{A})_{ij}$, donde $\mathbf{A} \bullet \mathbf{B} = \mathbf{B} \bullet \mathbf{A}$. Além disso, se \mathbf{A} e \mathbf{B} são simétricas, $\mathbf{A} \bullet \mathbf{B}$ também será.

2.4.3 Equação de estado cúbica para uma mistura

Uma EDEC para uma mistura é obtida da Equação 2.2.1a, com escolhas apropriadas dos coeficientes. Para uma mistura de N componentes, toma-se

$$A_m = \frac{a_m P}{RT^2}, \quad B_m = \frac{b_m P}{RT}, \quad (2.4.18)$$

onde a_m e b_m são obtidos usando as regras de mistura de VDW-1, dadas pela Equação 2.4.16a.

Tem-se, então, que a equação de estado cúbica para uma mistura é escrita por

$$Z_m^3 + C_m Z_m^2 + D_m Z_m + E_m = 0, \quad (2.4.19)$$

onde $Z_m = \frac{P\bar{V}_m}{RT}$, $C_m = -(1 + B_m - uB_m)$, $D_m = (A_m + wB_m - uB_m - uB_m^2)$, $E_m = -(A_mB_m + hB_m^2 + hB_m^3)$, e u e h são dados na Tabela 2.3.

Pode-se, então, calcular os possíveis valores de Z_m dados pelas raízes da equação cúbica. Essa equação apresenta três raízes, sendo três raízes reais ou uma raiz real e duas complexas conjugadas, pois em um polinômio com coeficientes reais, as raízes complexas só podem acontecer aos pares. Raízes complexas não apresentam significado físico em problemas de equilíbrio de fases e, portanto, devem ser descartadas. Estas correspondem à região do diagrama pressão-volume onde não há equilíbrio termodinâmico, *i.e.*, no diagrama pressão-volume, Figura 1.2, a região acima da linha horizontal correspondente à pressão crítica.

Quando todas as raízes da equação forem reais, toma-se a de menor valor para calcular o fator de compressibilidade do líquido (associado ao volume molar do líquido) e a de maior valor para calcular o fator de compressibilidade do vapor. Quando há somente uma raiz real, toma-se essa raiz como aquela da fase em questão, tanto para a fase líquida como para a fase vapor.

A obtenção de raízes de equações cúbicas pode ser conduzida pela fórmula de Cardano ou por métodos numéricos como, por exemplo, o método de Newton-Raphson. Aqui, utiliza-se os comandos *poly* e *roots*, do Scilab 5.5, para a geração do polinômio cúbico e a obtenção de suas raízes, respectivamente.

2.5 Equação de estado de Peng-Robinson para misturas

A equação PR para misturas é obtida a partir da eq. 2.3.4 ou a partir de sua forma cúbica Equação 2.3.5, substituindo a e b por a_m e b_m , o parâmetro de energia e o covolume da mistura de substâncias.

Portanto, a equação PR para misturas, em sua forma cúbica, é

$$P\bar{V}^3 + (Pb_m - RT)\bar{V}^2 - (3b_m^2 P + 2b_m RT - a_m)\bar{V} - Pb_m^3 + b_m^2 RT - a_m b_m = 0. \quad (2.5.20)$$

Como $b_m = b_m(\mathbf{z})$, $a_m = a_m(T, \mathbf{z})$, os coeficientes da equação cúbica dependem de P , T e também de as frações molares \mathbf{z} , suas raízes dependem bem sobre essas variáveis, e escrevemos para os menores e maiores raízes

$$\bar{V}^l = \bar{V}^l(P, T, \mathbf{z}) < \bar{V}^v(P, T, \mathbf{z}) = \bar{V}^v. \quad (2.5.21)$$

Capítulo 3

Distância entre matrizes

3.1 Introdução

Como dito na capítulo 1, para se reduzir a dimensionalidade no cálculo do equilíbrio de fases se considera aproximações da matriz de interação binária por matrizes de posto menor. Isso então requer que se especifique a noção de aproximação. Para clareza de exposição, são lembradas neste capítulo as definições relevantes.

3.2 Norma, produto interno e distância

Considera-se um espaço vetorial V com escalares reais, sendo V o espaço euclidiano \mathbb{R}^N ou o conjunto de matrizes $M \times N$, denotado por $\mathcal{M}(M, N)$.

Uma norma $\|\cdot\|$ é uma função definida para elementos de V com valores em \mathbb{R}

$$\begin{aligned}\|\cdot\| &: \mathbf{V} \longrightarrow \mathbb{R} \\ \mathbf{x} &\longmapsto \|\mathbf{x}\|,\end{aligned}$$

satisfazendo as seguintes propriedades:

1. (positividade) $\|\mathbf{x}\| \geq 0$, para todo $\mathbf{x} \in V$, e $\|\mathbf{x}\| = 0$ se e só se $\mathbf{x} = 0$,
2. (homogeneidade) $\|\lambda\mathbf{x}\| = |\lambda|\|\mathbf{x}\|$, para todo $\mathbf{x} \in V$, e para todo $\lambda \in \mathbb{R}$,
3. (desigualdade triangular) $\|\mathbf{x} + \mathbf{y}\| \leq \|\mathbf{x}\| + \|\mathbf{y}\|$, para todos $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in V$.

Um produto interno em V , $\langle \cdot, \cdot \rangle$, é uma função

$$\begin{aligned}\langle \cdot, \cdot \rangle &: V \times V \longrightarrow \mathbb{R} \\ (\mathbf{x}, \mathbf{y}) &\longmapsto \langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle,\end{aligned}$$

satisfazendo as seguintes propriedades

1. (positividade) $\langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle \geq 0$, para todo $\mathbf{x} \in V$, e $\langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle = 0$ se e só se $\mathbf{x} = 0$,
2. (simetria) $\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle = \langle \mathbf{y}, \mathbf{x} \rangle$, para todos $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in V$,
3. (linearidade) $\langle a\mathbf{x} + b\mathbf{y}, \mathbf{z} \rangle = a\langle \mathbf{x}, \mathbf{z} \rangle + b\langle \mathbf{y}, \mathbf{z} \rangle$, para todos $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z} \in \mathbf{V}$ e para todos $a, b \in \mathbb{R}$.

Uma distância em V , d , é uma função

$$\begin{aligned} d &: V \times V \longrightarrow \mathbb{R} \\ (\mathbf{x}, \mathbf{y}) &\longmapsto d(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \end{aligned}$$

satisfazendo as seguintes propriedades:

1. (positividade) $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \geq 0$, para todo $\mathbf{x} \in V$, e $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0$, se e só se $\mathbf{x} = \mathbf{y}$,
2. (simetria) $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = d(\mathbf{y}, \mathbf{x})$ para todo $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in V$,
3. (desigualdade triangular) $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq d(\mathbf{x}, \mathbf{z}) + d(\mathbf{z}, \mathbf{y})$, para todo $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z} \in V$

Recorda-se que dado um produto interno, é possível definir-se uma norma,

$$\|\mathbf{x}\| = \langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle^{1/2},$$

e que dada uma norma é possível se definir uma distância,

$$d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \|\mathbf{x} - \mathbf{y}\|,$$

assim, dando um produto interno, define-se uma distância $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \langle \mathbf{x} - \mathbf{y}, \mathbf{x} - \mathbf{y} \rangle^{1/2}$.

Exemplo 3.1. *O exemplo mais simples em \mathbb{R}^N , é o do produto escalar, e da norma e distância euclidianas. Sejam $x = (x_1, \dots, x_N)^t$ e $y = (y_1, \dots, y_N)^t$, então,*

$$\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle = x_1 y_1 + \dots + x_N y_N, \quad \|\mathbf{x}\| = \langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle^{1/2} = (x_1^2 + \dots + x_N^2)^{1/2}, \quad e$$

$$d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \|\mathbf{x} - \mathbf{y}\| = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + \dots + (x_N - y_N)^2}.$$

■

Exemplo 3.2. *No conjunto de matrizes $\mathcal{M}(M, N)$, o exemplo mais simples de norma é a norma de Frobenius, $\|\cdot\|_F$, dada por*

$$\|\mathbf{A}\|_F = \sqrt{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M (\mathbf{A})_{ij}^2}.$$

Com esta norma é possível definir-se uma distância entre matrizes,

$$d(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = \|\mathbf{A} - \mathbf{B}\|_F, \quad \mathbf{A}, \mathbf{B} \in \mathcal{M}(M, N).$$

Em verdade, essa norma é proveniente de um produto interno de matrizes,

$$\langle \mathbf{A}, \mathbf{B} \rangle_F = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M (\mathbf{A})_{ij} (\mathbf{B})_{ij}.$$

A norma de Frobenius é, de fato, a extensão da norma euclidiana ao caso de matrizes, como é visto mais adiante.

■

Exemplo 3.3. Um outro exemplo, em \mathbb{R}^N , é obtido a partir de uma matriz positiva definida. Seja \mathbf{W} uma matriz positiva definida, i.e., $\mathbf{x}^t \mathbf{W} \mathbf{x} > 0$, para todo $\mathbf{x} \neq 0$, $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^N$. Então, define-se o produto interno

$$\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle_w = \mathbf{x}^t \mathbf{W} \mathbf{y},$$

e, naturalmente, também uma norma

$$\|\mathbf{x}\|_w = \langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle_w^{1/2},$$

e uma distância associadas

$$d_{\mathbf{W}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \|\mathbf{x} - \mathbf{y}\|_w = \langle \mathbf{x} - \mathbf{y}, \mathbf{x} - \mathbf{y} \rangle_w^{1/2}.$$

■

Diz-se que o produto interno $\langle \cdot, \cdot \rangle_w$ é um produto interno ponderado, onde \mathbf{W} é uma matriz de ponderação. Claramente quando $\mathbf{W} = \mathbf{I}$, o produto interno é o mesmo dado no exemplo 3.1, e portanto, a ponderação é trivial. Há dois casos interessantes, quando \mathbf{W} é diagonal, diferente da matriz identidade, e quando \mathbf{W} não é diagonal. No primeiro caso, há de fato ponderação porque os valores que multiplicam as entradas do vetor não são todas iguais, mas não há “interação” entre as entradas do vetor, enquanto no segundo caso há “interação”.

3.3 O operador vec

Para construir exemplos de normas, distâncias e produtos internos com ponderação no conjunto das matrizes, pode-se utilizar de um subterfúgio, transformando as matrizes $M \times N$ em vetores de $\mathbb{R}^{M \times N}$, e então utilizar o Exemplo 3.3. Para isso é conveniente a introdução do conceito do operador vec, que é utilizado também em outros momentos desta tese, pelo que se faz necessário apresentar algumas de suas propriedades.

O operador linear vec transforma uma matriz $M \times N$ em um vetor em $\mathbb{R}^{M \times N}$, concatenando-se as colunas da matriz. Assim, por exemplo,

$$\mathbf{a} = \text{vec}(\mathbf{A}) = [(\mathbf{A})_{11} \ (\mathbf{A})_{21} \ \dots \ (\mathbf{A})_{M1} \ (\mathbf{A})_{12} \ (\mathbf{A})_{22} \ \dots \ (\mathbf{A})_{M2} \ \dots \ (\mathbf{A})_{M1} \ (\mathbf{A})_{M2} \ \dots \ (\mathbf{A})_{MN}]^t.$$

3.3.1 Produtos internos no conjunto das matrizes

Nesta seção utiliza-se o operador vec para definir produtos internos em $\mathcal{M}(M, N)$.

Exemplo 3.4. A norma de Frobenius é a norma euclidiana para matrizes. De fato, usando o operador vec tem-se

$$\|\mathbf{A}\|_F = \|\text{vec}(\mathbf{A})\|, \quad \langle \mathbf{A}, \mathbf{B} \rangle_F = \langle \text{vec}(\mathbf{A}), \text{vec}(\mathbf{B}) \rangle \quad \text{e} \quad d_F(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = d(\text{vec}(\mathbf{A}), \text{vec}(\mathbf{B})),$$

onde os lados direitos são os euclidianos em $\mathbb{R}^{M \times N}$ definidos no Exemplo 3.1.

■

Exemplo 3.5. *Seja \mathbf{W} uma matriz $(M \times N) \times (M \times N)$, positiva definida. Em $\mathcal{M}(M, N)$ define-se o produto interno*

$$\langle \mathbf{A}, \mathbf{B} \rangle_W = \langle \text{vec}(\mathbf{A}), \text{vec}(\mathbf{B}) \rangle_W, \quad \mathbf{A}, \mathbf{B} \in \mathcal{M}(M, N), \quad (3.3.1)$$

onde o lado direito é definido como no Exemplo 3.3. ■

3.3.2 Propriedades do operador vec

Nesta seção apresenta-se algumas propriedades do operador vec . Uma questão relevante é como relacionar os índices de $\mathbf{a} = \text{vec}(\mathbf{A})$ e de \mathbf{A} . Dado o elemento $(\mathbf{A})_{ij}$, ele corresponderá à entrada

$$k = i + (j - 1)M, \quad i = 1 \dots M, \quad j = 1 \dots N, \quad (3.3.2)$$

do vetor \mathbf{a} . Assim, por exemplo, o elemento $(\mathbf{A})_{11}$ corresponde a $k = 1$, o elemento $(\mathbf{A})_{M1}$ corresponde à entrada $k = M$, e o elemento $(\mathbf{A})_{MN}$ corresponde à $k = M + (N - 1)M = NM$.

Inversamente, dado um elemento a_k , para se determinar os índices i e j de \mathbf{A} , de tal forma que $a_k = (\mathbf{A})_{ij}$, basta analisar a Equação 3.3.2. À primeira vista se poderia supor que $j - 1$ fosse o quociente da divisão de k por M , e i o resto correspondente. Não é pois i varia de 1 a M e não de 0 a $M - 1$. De qualquer forma, tanto i quanto j são funções de k , que pode-se escrever $i = i(k)$ e $j = j(k)$. Neste caso, $j(k)$ representa de qual coluna de \mathbf{A} o elemento corresponde e $i(k)$ de qual linha de \mathbf{A} o elemento corresponde.

Da Equação 3.3.2 pode-se escrever que

$$k - 1 = i - 1 + (j - 1)M, \quad (3.3.3)$$

e, neste caso, como $(i - 1)$ está entre 0 e $M - 1$, tem-se de fato que $j - 1$ é o quociente de $k - 1$ por M , denotado por $q(k - 1, M)$ e $i - 1$ é o resto da divisão de $k - 1$ por M , denotado por $r(k - 1, M)$. Assim, a Equação 3.3.3 se escreve

$$k - 1 = r(k - 1, M) + q(k - 1, M)M,$$

e então, dado k , tem-se que

$$i(k) = 1 + r(k - 1, M), \quad j(k) = 1 + q(k - 1, M), \quad k = i(k) + (j(k) - 1)M. \quad (3.3.4)$$

A Tabela 3.1 apresenta esquematicamente estas funções.

Dada a matriz \mathbf{A} , $M \times N$, denota-se

$$\text{sum}(\mathbf{A}) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N (\mathbf{A})_{ij},$$

a soma de todas as entradas da matriz \mathbf{A} , e seja $\mathbf{1} \in \mathbb{R}^N$ o vetor de entradas todas iguais a 1. Tem-se então o seguinte resultado.

Propriedade 3.1. *Sejam \mathbf{A} e \mathbf{B} matrizes $M \times N$, \mathbf{C} uma matriz $N \times N$, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{z} \in \mathbb{R}^{M \times N}$. Então:*

$$1. \text{vec}(\mathbf{A} \bullet \mathbf{B}) \in \mathbb{R}^{M \times N} \text{ e}$$

$$\text{vec}(\mathbf{A} \bullet \mathbf{B}) = \text{vec}(\mathbf{A}) \bullet \text{vec}(\mathbf{B}) \quad (3.3.5)$$

16cm

Tabela 3.1: Posição das entradas i do vetor $\bar{\mathbf{z}}$.

k	$k - 1$	$q(k - 1, M)$	$r(k - 1, M)$	$\text{linha } i(k) = r(i - 1, M) + 1$	$\text{coluna } j(k) = q(k - 1, M) + 1$
1	0	0	0	1	1
2	1	0	1	2	1
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
M	$M - 1$	0	$N - 1$	M	1
$M + 1$	M	1	0	1	2
$M + 2$	$M + 1$	1	1	2	2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$2M$	$2M - 1$	1	$N - 1$	M	2
$2M + 1$	$2M$	2	0	1	3
$2M + 2$	$2M + 1$	2	1	2	3
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$3M$	$3M - 1$	2	$N - 1$	M	3
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$(N - 1)M + 1$	$(N - 1)M$	$N - 1$	0	1	N
$(N - 1)M + 2$	$(N - 1)M + 1$	$N - 1$	1	2	N
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
MN	$MN - 1$	$N - 1$	$N - 1$	M	N

2. $\text{sum}(\mathbf{A}) = \mathbb{1}^t \text{vec}(\mathbf{A})$
3. $\langle \mathbf{A}, \mathbf{B} \rangle_F = \text{sum}(\mathbf{A} \bullet \mathbf{B}) = \mathbb{1}^t \text{vec}(\mathbf{A} \bullet \mathbf{B})$
4. $\mathbf{z}^t \mathbf{C} \mathbf{z} = \mathbb{1}^t \text{vec}((\mathbf{z} \mathbf{z}^t) \bullet \mathbf{C})$
5. $\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle = \langle \mathbb{1}, \mathbf{a} \bullet \mathbf{b} \rangle$
6. $(\mathbf{a} \mathbf{a}^t) \bullet (\mathbf{b} \mathbf{b}^t) = (\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})(\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})^t$
7. $((\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})^t \mathbf{c})^2 = \mathbf{c}^t (\mathbf{a} \mathbf{a}^t) \bullet (\mathbf{b} \mathbf{b}^t) \mathbf{c}$

Demonstração: **de 1** Seja k um inteiro entre M e N . Então existe um único $i = i(k)$ e um único $j = j(k)$, com $i = 1 \dots M$ e $j = 1 \dots N$, tais que $k = i(k) + (j(k) - 1)M$, conforme a Tabela 3.1. Assim, $\text{vec}(\mathbf{A})_{k=i-1} = (\mathbf{A})_{i(k)j(k)}$. Então

$$(\text{vec}(\mathbf{A} \bullet \mathbf{B}))_k = (\mathbf{A} \bullet \mathbf{B})_{i(k)j(k)} = (\mathbf{A})_{i(k)j(k)} (\mathbf{B})_{i(k)j(k)} = (\text{vec}(\mathbf{A}))_k (\text{vec}(\mathbf{B}))_k,$$

donde $\text{vec}(\mathbf{A} \bullet \mathbf{B}) = \text{vec}(\mathbf{A}) \bullet \text{vec}(\mathbf{B})$. ■

Demonstração: **de 2** De fato,

$$\text{sum}(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (\mathbf{A})_{ij} = \sum_{k=1}^{M \times N} (\text{vec} \mathbf{A})_{k=i+M(j-1)} = \mathbb{1}^t \text{vec}(\mathbf{A}),$$

donde, $\text{sum}(\mathbf{A}) = \mathbb{1}^t \text{vec}(\mathbf{A})$. ■

Demonstração: **de 3** O resultado segue de

$$\langle \mathbf{A}, \mathbf{B} \rangle_F = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (\mathbf{A})_{ij} (\mathbf{B})_{ij} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (\mathbf{A} \bullet \mathbf{B})_{ij} = \text{sum}(\mathbf{A} \bullet \mathbf{B}),$$

e, de (2), $\text{sum}(\mathbf{A} \bullet \mathbf{B}) = \mathbf{1}^t \text{vec}(\mathbf{A} \bullet \mathbf{B})$. ■

Demonstração: **de 4** Tem-se também que

$$\begin{aligned} \mathbf{z}^t \mathbf{C} \mathbf{z} &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i (\mathbf{C})_{ij} z_j = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j (\mathbf{C})_{ij} \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\mathbf{z} \mathbf{z}^t)_{ij} (\mathbf{C})_{ij} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [(\mathbf{z} \mathbf{z}^t) \bullet \mathbf{C}]_{ij} \\ &= \text{sum}((\mathbf{z} \mathbf{z}^t) \bullet \mathbf{C}) = \mathbf{1}^t \text{vec}((\mathbf{z} \mathbf{z}^t) \bullet \mathbf{C}), \end{aligned}$$

donde $\mathbf{z}^t \mathbf{C} \mathbf{z} = \mathbf{1}^t \text{vec}((\mathbf{z} \mathbf{z}^t) \bullet \mathbf{C})$. ■

Demonstração: **de 5** Tem-se que

$$\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle = \mathbf{a}^t \mathbf{b} = \sum_{i=1}^N a_i b_{c_i} = \sum_{i=1}^N (\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})_i = \mathbf{1}^t \mathbf{a} \bullet \mathbf{b} = \langle \mathbf{1}, \mathbf{a} \bullet \mathbf{b} \rangle.$$
■

Demonstração: **de 6** Note que

$$((\mathbf{a} \mathbf{a}^t) \bullet (\mathbf{b} \mathbf{b}^t))_{ij} = (\mathbf{a} \mathbf{a}^t)_{ij} (\mathbf{b} \mathbf{b}^t)_{ij} = a_i a_j b_{c_i} b_{c_j} = a_i b_{c_i} a_j b_{c_j} = (\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})_i (\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})_j = ((\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})(\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})^t)_{ij},$$

donde $(\mathbf{a} \mathbf{a}^t) \bullet (\mathbf{b} \mathbf{b}^t) = (\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})(\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})^t$. ■

Demonstração: **de 7** Uma vez que $(\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})^t \mathbf{c}$ é um escalar, é igual ao seu transposto $(\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})^t \mathbf{c} = \mathbf{c}^t (\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})$, e então, usando (6) tem-se

$$((\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})^t \mathbf{c})^2 = \mathbf{c}^t (\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})(\mathbf{a} \bullet \mathbf{b})^t \mathbf{c} = \mathbf{c}^t (\mathbf{a} \mathbf{a}^t) \bullet (\mathbf{b} \mathbf{b}^t) \mathbf{c}.$$
■

Capítulo 4

Equilíbrio termodinâmico líquido-vapor

Este capítulo trata do equilíbrio de fases de sistemas não-reativos deduzindo as condições que devem ser satisfeitas para que o mesmo ocorra, mais especificamente será considerado o equilíbrio entre duas fases fluidas, líquida e vapor.

As condições de equilíbrio são modeladas e delas derivam certas relações que permitem, em algumas circunstâncias, determinar as propriedades termodinâmicas de um sistema quando o mesmo estiver em equilíbrio.

Em geral, um sistema é dito *fechado* se está isolado do exterior, *i.e.*, não apresenta troca de quantidades físicas com o seu entorno. Um sistema está em *equilíbrio* se não ocorrem alterações no seu interior.

Assim, um sistema fechado está em *equilíbrio mecânico* se não ocorrem variações de pressão, em *equilíbrio térmico* se não ocorrem variações de temperatura, em *equilíbrio de fases* se não ocorrem transformações de uma fase em outra, em *equilíbrio termodinâmico* se estiver em equilíbrio mecânico, térmico e de fases, e em *equilíbrio químico* se não ocorrem variações na composição química do mesmo. As condições de equilíbrio mecânico e térmico são de mais simples formulação, ao passo que as condições de equilíbrio químico e de fases podem ser bastante elaboradas.

A maneira mais usual de representar o equilíbrio de fases é através da igualdade de potenciais químicos das substâncias nas duas fases, ou equivalentemente, através da igualdade das fugacidades como será visto mais a frente.

4.1 Balanço de massa

Em uma mistura multicomponente, com N substâncias componentes, e bifásica, com fases líquida (L) e vapor (V), denota-se o número de mols da componente i na:

- fase líquida, por n_i^L ;
- fase vapor, por n_i^V ;
- mistura, por n_i .

E denota-se o número de mols da mistura na(s):

- fase líquida, por n^L ;
- fase vapor, por n^V ;
- duas fases (total), por n .

Assim, a conservação da massa do componente i é expressa como

$$n_i^L + n_i^V = n_i. \quad (4.1.1a)$$

Em outras palavras, pode-se escrever a conservação da massa como a eq. 4.1.1a, com $2N$ incógnitas, n_i^L , n_i^V , e N dados, n_i . Há assim, N graus de liberdade.

O número de mols nas fases líquida e vapor podem ser expressos em termos das quantidades anteriormente destacadas

$$n^L = \sum_{i=1}^N n_i^L, \quad n^V = \sum_{i=1}^N n_i^V. \quad (4.1.1b)$$

Como consequência, somando-se a eq. 4.1.1b e usando a eq. 4.1.1a tem-se

$$n = n^L + n^V = \sum_{i=1}^N (n_i^L + n_i^V) = \sum_{i=1}^N n_i, \quad (4.1.1c)$$

donde

$$n = \sum_{i=1}^N n_i. \quad (4.1.1d)$$

Denota-se por $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_N)^t$, $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_N)^t$ e $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_N)^t$ as composições, isto é, as frações molares, líquida, vapor e global, respectivamente, cujas entradas são definidas por

$$x_i = \frac{n_i^L}{n^L}, \quad y_i = \frac{n_i^V}{n^V}, \quad z_i = \frac{n_i}{n}. \quad (4.1.1e)$$

Segue-se das definições o resultado:

Proposição 4.1. As composições satisfazem

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1, \quad \sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^N z_i = 1. \quad (4.1.2)$$

Demonstração: Pela definição de x_i , eq. 4.1.1e, e pela eq. 4.1.1b, tem-se

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N \frac{n_i^L}{n^L} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i^L}{n^L} = \frac{n^L}{n^L} = 1. \quad (4.1.3)$$

As demonstrações dos resultados para \mathbf{y} e \mathbf{z} são análogas. ■

Nota-se que conhecida a composição líquida, \mathbf{x} , e o número de mols na fase líquida, n^L , determina-se o número de mols das substâncias na fase líquida. Basta para tanto usar a definição da composição, eq. 4.1.1e, donde $n_i^L = x_i n^L$. Analogamente, o mesmo ocorre para o número de mols da fase vapor.

Proposição 4.2. Conhecer n_i^L , com $i = 1, \dots, N$, é equivalente a conhecer n^L e \mathbf{x} . Resultado análogo ocorre para n_i^V , com $i = 1, \dots, N$, e n^V e \mathbf{y} . ■

Proposição 4.3. As equações de balanço de massa podem ser escritas, alternativamente, em função das frações molares, \mathbf{x} , \mathbf{y} , e do número de mols nas fases líquida e vapor, n^L , n^V ,

$$n_i = n^L x_i + n^V y_i, \quad (4.1.4a)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1, \quad \sum_{i=1}^N y_i = 1. \quad (4.1.4b)$$

Demonstração: Da eq. 4.1.1b, das definições na eq. 4.1.1e e pela eq. de balanço de massa 4.1.1a, tem-se que

$$\frac{n_i^L}{n^L} n^L + \frac{n_i^V}{n^V} n^V = n_i,$$

o que implica em

$$n_i = n^L x_i + n^V y_i. \quad (4.1.5)$$

Além disso, a eq. 4.1.4b já foi demonstrada na proposição 4.1. ■

Observa-se que o sistema da eq. 4.1.4 é equivalente ao sistema da eq. 4.1.1a. De fato, em 4.1.1a há $N + 2$ equações a $2N + 2$ incógnitas, e conhecendo-se n_i , $i = 1, \dots, N$, há N graus de liberdade, exatamente como ocorre com a expressão da conservação da massa na eq. 4.1.1a.

Para usar as composições ao invés dos números de mol das fases, deve-se incorporar as equações obtidas na proposição 4.1 na formulação da conservação da massa, isto é, a eq. 4.1.4b. Nota-se que, conhecendo-se n_i , tem-se z_i/n e tendo-se z_i e n , obtém-se n_i , ou seja, são equivalentes. Estas considerações estão resumidas na tabela 4.1.

Claramente, as equações de conservação da massa são insuficientes para determinar as frações molares da mistura. Assim, outras propriedades físicas da mistura precisam ser consideradas para resolver esse problema. É o que é feito na próxima seção.

Tabela 4.1: Problemas de misturas bifásicas

formulação	dados	incógnitas	número de incógnitas	número de equações da conservação da massa
frações molares	n_i $i = 1, \dots, N$	n_i^L, n_i^V $i = 1, \dots, N$	$2N$	N (eq. 4.1.1a)
composições	\mathbf{z}, n	$\mathbf{x}, \mathbf{y}, n^L, n^V$	$2N + 2$	$N + 2$ (eq. 4.1.4)

4.2 Equilíbrio termodinâmico

Ao se misturar diversos componentes (substâncias) em temperaturas, pressões e fases distintas, num volume fixo, considerando um sistema fechado, esta mistura atingirá um equilíbrio termodinâmico.

Durante este processo, o número de mols da componente i na fase líquida, n_i^L , e na fase vapor, n_i^V , podem variar. Mas, pelo balanço de massa, a soma deles tem que ser constante, eq. 4.1.1a.

Para um sistema fechado em equilíbrio termodinâmico em que as temperaturas e pressões de equilíbrio sejam denotadas por T e P , para um dado volume, \bar{V} , contendo um mol de uma mistura com N componentes, devem ser satisfeitas a igualdade dos potenciais químicos das fases de cada componente, μ , e o balanço de massa (de cada componente). Isso se expressa como

$$\mu_i^L = \mu_i^V, \quad (4.2.6a)$$

$$n_i^L + n_i^V = n_i, \quad (4.2.6b)$$

com $i = 1, \dots, N$. Aqui, por exemplo, $\mu_i^L = \mu_i^L(\mathbf{n}^L, P, T, Z)$, onde $\mathbf{n}^L = (n_1^L, n_2^L, \dots, n_N^L)^t$ e Z é o fator de compressibilidade,

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad \text{ou} \quad Z = \frac{P\bar{V}}{RT}. \quad (4.2.7)$$

Neste sistema tem-se um conjunto de $2N$ equações. Existem $2N + 3$ variáveis (que se deve a $2N$ variáveis, n_i^L e n_i^V , das duas fases, à pressão P , à temperatura T e ao volume V , ou alternativamente ao fator de compressibilidade Z). Assim, há a necessidade de considerar outras três equações para completar o sistema. Uma possibilidade é utilizar uma equação de estado, e fixar variáveis P e T .

Em uma formulação alternativa, pode-se escrever que o potencial químico depende da composição, da pressão P e da temperatura T . Por exemplo, como \mathbf{x} é a composição da fase líquida, tem-se nessa fase $\mu_i^L(\mathbf{x}, P, T, Z)$.

Assumindo então a equação de estado 2.4.19, o sistema de equações no equilíbrio termodinâmico é:

- igualdade dos potenciais químicos

$$\mu_i^L(\mathbf{x}, P, T, Z) = \mu_i^V(\mathbf{y}, P, T, Z), \quad \text{com } i = 1, \dots, N; \quad (4.2.8a)$$

- conservação da massa

$$n_i = x_i n_L + y_i n_V, \quad \text{com } i = 1, \dots, N; \quad (4.2.8b)$$

- restrição da definição de composição

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1, \quad (4.2.8c)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1; \quad (4.2.8d)$$

- equação de estado

$$Z^3 + CZ^2 + DZ + E = 0, \quad (4.2.8e)$$

constituindo um total de $2N + 3$ equações e $2N + 5$ variáveis (\mathbf{x}_i 's, \mathbf{y}_i 's, P , T , Z , n^L e n^V). Observa-se que denotando a menor raiz cúbica da equação de estado por Z_L e por Z_V a maior, deve-se substituir Z na eq. 4.2.8a por Z_L no lado esquerdo e por Z_V no lado direito. Para fechar o sistema, pode-se especificar a pressão e a temperatura, originando o problema de flash, por exemplo, como mostra a tabela 4.2.

Tabela 4.2: Cálculo do problema flash.

problema	dados	calcular	incógnitas	equações
flash	T, P e n_i 's	$\mathbf{x}, \mathbf{y}, Z, n^L$ e n^V	$2N + 3$	4.2.8 ($2N + 3$)

4.3 Fugacidade

Considerando a dificuldade de se manipular os potenciais químicos, torna-se mais conveniente expressar o equilíbrio termodinâmico em função da fugacidade, exigindo a igualdade da fugacidade das fases – isofugacidade – para cada uma das componentes da mistura em questão. O potencial químico relaciona-se com a fugacidade pela equação

$$d\mu_i = RT d\ln f_i, \quad (4.3.9)$$

na qual μ_i e f_i são, respectivamente, o potencial químico e a fugacidade da componente i na mistura, veja [14].

As principais equações de equilíbrio líquido-vapor são as que afirmam a igualdade das fugacidades das fases líquida e vapor, em cada uma das componentes da mistura, e que substituem a eq. 4.2.8a. De fato, da eq. 4.3.9 tem-se que $\mu_i = RT \ln f_i$, que substituída na igualdade de potenciais químicos, eq. 4.2.8a, leva a

$$RT \ln f_i^L = RT \ln f_i^V,$$

onde, por exemplo, f_i^L é a fugacidade do componente i na fase líquida da mistura. Logo, a igualdade dos potenciais químicos leva à igualdade das fugacidades,

$$f_i^L = f_i^V.$$

O coeficiente de fugacidade (ou coeficiente de atividade) Não. Coeficiente de atividade é outra coisa. Essa é a c
quociente

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P z_i}, \quad (4.3.10)$$

onde a variável z_i representa a fração molar da substância i , em determinada fase (notação que difere da seção 4.1, onde z_i se refere a composição global). Ou seja, $z_i = x_i$ na fase líquida e $z_i = y_i$ na fase vapor.

Assim, em uma mistura líquido-vapor as fugacidades se escrevem $f_i^L = \varphi_i^L P x_i$ e $f_i^V = \varphi_i^V P y_i$. Onde, a equação de isofugacidade para o componente i é simplesmente

$$\varphi_i^L x_i = \varphi_i^V y_i, \quad \text{com } i = 1, \dots, N. \quad (4.3.11)$$

Em cada EDEC tem-se, devido às suas particularidades, uma expressão distinta para o coeficiente de fugacidade. Dentre as EDECs, a equação de PR é uma das equações de estado mais utilizadas atualmente em química e nas simulações da indústria do petróleo, devido à sua forma relativamente simples e boa acurácia. Por estes motivos, esta é utilizada nas simulações apresentadas neste livro. Na equação de PR, o logaritmo do coeficiente de fugacidade é dado pela equação

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i &= \frac{B_i}{B_m} (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m) \\ &+ \frac{A_m}{2,282 B_m} \left(\frac{B_i}{B_m} - 2 \frac{\psi_i}{a_m} \right) \ln \left(\frac{Z_m + 2,414 B_m}{Z_m - 0,414 B_m} \right), \end{aligned} \quad (4.3.12)$$

onde $\psi_i = \sum_{j=1}^N a_{ij} z_j$ é o fator acêntrico, e o fator de compressibilidade, Z_m , é substituído (avaliado) por uma das raízes da eq. de estado termodinâmico 4.2.8e, a menor, no caso da fase líquida, e a maior, no caso da fase vapor. Aqui, novamente z_i representa a fração molar da componente i , em determinada fase.

Em outras palavras, conhecendo-se as raízes da equação de estado termodinâmico, eq. 4.2.8e, pode-se calcular os coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor com a eq. 4.3.12. Se esses coeficientes produzirem fugacidades iguais, segundo a eq. 4.3.11, o equilíbrio termodinâmico ocorre.

A Tabela 4.3 mostra as equações do logaritmo do coeficiente de fugacidade para alguns tipos de EDECs. Recorda-se que os parâmetros de energia e covolume, A_m e B_m , na eq. 4.3.12 e também os coeficientes das EDEC's (C , D , E , eq.4.2.8e), são escritos em função das regras de misturas de VDW-1.

Tabela 4.3: Expressão do logaritmo do coeficiente de fugacidade para o componente i na mistura.

EDEC	coeficiente de fugacidade
VDW	$\ln \varphi_i = \frac{b_{c_i}}{V_m - b_m} - \ln[Z_m(1 - \frac{b_m}{V_m})] + -\frac{2\sqrt{a_m a_i}}{RTV_m}$
SRK	$\ln \varphi_i = \frac{B_i}{B_m}(Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m) + \frac{A_m}{B_m} \left(\frac{B_i}{B_m} - 2\frac{\psi_i}{a_m} \right) \ln \left(1 + \frac{B_m}{Z_m} \right)$
PR	$\ln \varphi_i = \frac{B_i}{B_m}(Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m) + \frac{A_m}{2,282B_m} \left(\frac{B_i}{B_m} - 2\frac{\psi_i}{a_m} \right) \ln \left(\frac{Z_m + 2,414B_m}{Z_m - 0,414B_m} \right)$

Finalmente, reescreve-se o sistema de equilíbrio termodinâmico 4.2.8 como

- isofugacidade das fases

$$\varphi_i^L x_i = \varphi_i^V y_i, \quad \text{com } i = 1, \dots, N; \quad (4.3.13a)$$

- conservação da massa (de cada componente)

$$n_i = x_i n_L + y_i n_V, \quad \text{com } i = 1, \dots, N; \quad (4.3.13b)$$

- restrição da definição de composição

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1; \quad (4.3.13c)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1; \quad (4.3.13d)$$

- equação de estado

$$Z^3 + CZ^2 + DZ + E = 0, \quad (4.3.13e)$$

onde os coeficientes de fugacidade e o fator de compressibilidade nas fases líquida e vapor são denotados, respectivamente, por

$$\varphi_i^L = \varphi_i^L(x_i, Z, P, T), \quad \varphi_i^V = \varphi_i^V(y_i, Z, P, T), \quad Z^L = Z^L(\mathbf{x}, P, T), \quad Z^V = Z^V(\mathbf{y}, P, T). \quad (4.3.14)$$

Pelo sistema dado pelas equações de 4.3.13, tem-se $2N + 5$ variáveis, a saber, \mathbf{x}_i 's, \mathbf{y}_i 's, n^L , n^V , P , T e Z . Logo, são necessárias $2N + 5$ equações. Como já existem $2N + 3$ equações, uma forma de completar o sistema é considerar o problema de flash, assumindo dadas a pressãp P e a temperatura T , como feito para sistema 4.2.8. Outras problemas ainda serão considerados na próxima seção.

4.4 Equilíbrio líquido-vapor

Com a eq. 4.2.8 (veja também a tabela 4.2), ou a eq. 4.3.13, pode-se obter casos particulares de problemas de equilíbrio termodinâmico com um número reduzido de equações e incógnitas, como por exemplo, o problema de cálculo de ponto de orvalho.

Na tabela 4.4, são apresentadas algumas possibilidades de problemas, os problemas de bolha, de orvalho e de flash. Para cada situação apresentada nesta tabela, tem-se o número de incógnitas do problema e as equações que devem ser usadas para obter o estado termodinâmico.

Tabela 4.4: Possibilidades para o cálculo dos problemas de bolha, orvalho e flash.

problema	dados	calcular	incógnitas	equações
bolha	\mathbf{x}, P \mathbf{x}, T	\mathbf{y}, T e Z \mathbf{y}, P e Z	$N + 2$	4.3.13a, 4.3.13d, 4.3.13e ($N + 2$)
orvalho	\mathbf{y}, P \mathbf{y}, T	\mathbf{x}, T e Z \mathbf{x}, P e Z	$N + 2$	4.3.13a, 4.3.13c, 4.3.13e ($N + 2$)
flash	P, T e n_i 's	$\mathbf{x}, \mathbf{y}, Z, n^L$ e n^V	$2N + 3$	4.3.13 ($2N + 3$)

4.4.1 Sistema não-linear para o cálculo dos pontos de bolha e de orvalho

Como visto nesta seção, para o cálculo de pontos de bolha, pode-se fazer $N + 1$ especificações assumindo que a composição de \mathbf{x} é conhecida, assim como a pressão P (ou a temperatura, T), conforme a Tabela 4.4. Com isto, pode-se reduzir o problema a $N + 2$ equações, (4.3.13a), (4.3.13d) e (4.3.13e), com $N + 2$ incógnitas, \mathbf{y}, P (ou T) e $Z = Z(\mathbf{y}, P, T)$.

Analogamente, o cálculo de ponto de orvalho é realizado assumindo \mathbf{y} conhecido, e o sistema a ser resolvido envolve as equações 4.3.13a, 4.3.13c, 4.3.13e, e $N + 2$ incógnitas, \mathbf{x}, P (ou T) e $Z = Z(\mathbf{x}, P, T)$.

Observação 4.1. Como Z depende da composição \mathbf{x} (ou \mathbf{y}), da pressão, P , e da temperatura, T , e satisfaz uma equação cúbica, não há a necessidade de se considerar Z como variável, já que esse fator pode ser facilmente calculado pela eq. 4.3.13e e substituído nas demais equações.

Considere, por exemplo, o problema de bolha e temperatura fixa, T_\star . Recorda-se que, na equação cúbica de estado, eq. 4.3.13e, o parâmetro de energia, A_m , o covolume, B_m , e o fator acêntrico, ψ , dependem da composição, da pressão e da temperatura.

Assim, justifica-se representar por $Z^L = Z^L(\mathbf{x}, P, T_\star)$ a menor raiz da equação cúbica de estado, eq. 4.3.13e, referente à fase líquida.

Também, representa-se por $Z^V = Z^V(\mathbf{y}, P, T_\star)$, a maior raiz da equação de estado, agora com os coeficientes avaliados na composição do vapor, \mathbf{y} , e ainda da pressão, P , e da temperatura, T_\star .

Como Z^L e Z^V são funções analíticas dos coeficientes da equação de estado (e são facilmente calculáveis), pode-se substituí-los respectivamente no lado esquerdo e direito da equação de isofugacidade, eq. 4.3.13a, e assim, o sistema para o cálculo de ponto de bolha, fica reduzido a $N + 1$ equações, eq. 4.3.13a e eq. 4.3.13d, para a composição, \mathbf{y} , e pressão, P .

Analogamente, o mesmo ocorre para o cálculo de ponto de orvalho. ■

Ainda outros casos poderiam ser considerados, envolvendo a determinação simultânea das frações molares das fases líquida e vapor quando há um fluxo de uma mistura em um reator (problema de flash), conforme indicado na tabela 4.4.

Recorda-se que, pela Proposição 4.1, as frações molares satisfazem, $\sum_{j=1}^N x_j = 1$ e $\sum_{j=1}^N y_j = 1$. Pode-se resolver a N -ésima entrada do vetor composição das fases líquida e vapor, em função das composições restantes

$$x_N = 1 - \sum_{j=1}^{N-1} x_j, \quad y_N = 1 - \sum_{j=1}^{N-1} y_j. \quad (4.4.15)$$

Desta forma, x_N e y_N deixam de ser consideradas incógnitas (ou dados) em quaisquer dos problemas tratados, bastando para tanto substituir sua ocorrência pela representação dada pela eq. 4.4.15 em função das restantes composições. Denota-se por $\bar{\mathbf{x}} = (x_1, \dots, x_{N-1})^t$ e analogamente $\bar{\mathbf{y}} = (y_1, \dots, y_{N-1})^t$ os vetores da composição excluindo a última entrada de cada vetor composição. Assim, por exemplo, $\mathbf{x} = (\bar{\mathbf{x}}, x_N)^t$ e $x_N = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} x_i$, e as equações 4.3.13c e 4.3.13d passam a ser consideradas desnecessárias.

Com o objetivo de definir uma função vetorial \mathbf{G} , cuja entrada é a composição e a temperatura, define-se a função vetorial \mathbf{G} , cujas entradas são

$$\begin{cases} G_i(\bar{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{y}}, P, T) = \varphi_i^L x_i - \varphi_i^V y_i, & i = 1, \dots, N-1, \\ G_N(\bar{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{y}}, P, T) = \varphi_N^L (1 - \sum_{j=1}^{N-1} x_j) - \varphi_N^V (1 - \sum_{j=1}^{N-1} y_j). \end{cases} \quad (4.4.16)$$

Com esta notação, pode-se reescrever a eq. 4.3.13a como

$$G_i(\bar{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{y}}, P, T) = 0, \quad \text{com } i = 1, \dots, N, \quad (4.4.17)$$

ou simplesmente,

$$\mathbf{G}(\bar{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{y}}, P, T) = 0, \quad (4.4.18)$$

onde $\mathbf{G} = (G_1, \dots, G_N)^t$.

Retoma-se a discussão do cálculo do ponto de orvalho, onde $\bar{\mathbf{y}} = \bar{\mathbf{y}}_*$ e $T = T_*$ são assumidos conhecidos. Define-se então a função \mathbf{F} , dada por

$$\mathbf{F}(\bar{\mathbf{x}}, P) = \mathbf{G}(\bar{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{y}}_*, P, T_*). \quad (4.4.19)$$

Finalmente, o sistema a ser resolvido para o problema de orvalho, com N equações e N incógnitas, $\bar{\mathbf{x}}$ e P , é

$$\mathbf{F}(\bar{\mathbf{x}}, P) = 0. \quad (4.4.20)$$

Analogamente, para o problema de bolha, assumindo-se conhecidos $\bar{\mathbf{x}} = \bar{\mathbf{x}}_*$ e $T = T_*$, e redefinindo-se \mathbf{F} como $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\bar{\mathbf{y}}, P) = \mathbf{G}(\bar{\mathbf{x}}_*, \bar{\mathbf{y}}, P, T_*)$, tem-se o sistema

$$\mathbf{F}(\bar{\mathbf{y}}, P) = 0. \quad (4.4.21)$$

4.5 Uma formulação alternativa das equações de equilíbrio termodinâmico

Nesta seção são apresenta-se uma nova formulação da equação de equilíbrio termodinâmico em função de um conjunto alternativo de variáveis. Inicialmente, descrevem-se novas variáveis e em seguida obtém-se as equações de equilíbrio.

4.5.1 Variáveis para a descrição das frações molares da mistura

Como já observado, o número de mols das substâncias nas fases líquida e vapor, n_i^L , n_i^V , $i = 1, \dots, N$, podem ser descritos alternativamente pelas composições x_i , y_i , e pelo número de mols das fases líquida e vapor, n^L , n^V , veja proposição 4.2 e a tabela 4.2.

Agora, mostra-se que x_i , y_i , n^L e n^V , podem ser substituídas pela composição global z_i , pela razão das composições vapor/líquido, $\beta_i = y_i/x_i$ — chamados de coeficientes de distribuição —, pela fração molar da fase líquida $\phi^L = n^L/n$ e pelo total de mols da mistura, n . Ou seja, troca-se $2N + 2$ variáveis por igual número de variáveis, conforme a seguinte proposição.

Proposição 4.4. Conhecer x_i , y_i , com $i = 1, \dots, N$, n^L e n^V é equivalente a conhecer z_i , β_i , ϕ^L e n , com $i = 1, \dots, N$. Ou seja, sabendo-se x_i , y_i , com $i = 1, \dots, N$, n^L e n^V , obtém-se z_i , β_i , ϕ^L e n , com $i = 1, \dots, N$, e vice-versa, explicitamente,

$$\beta_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad \phi^L = \frac{n^L}{n^L + n^V}, \quad z_i = x_i \frac{n^L}{n^L + n^V} + y_i \frac{n^V}{n^L + n^V},$$

e, reciprocamente,

$$x_i = \frac{z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i}, \quad y_i = \frac{z_i\beta_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i}, \quad n^L = \phi^L n, \quad n^V = (1 - \phi^L)n. \quad (4.5.22)$$

Demonstração: De fato, dados x_i , y_i , $i = 1, \dots, N$, n^L e n^V , obtém-se

$$\beta_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad \phi^L = \frac{n^L}{n^L + n^V}, \quad n = n^L + n^V, \quad (4.5.23)$$

e dividindo a eq. 4.3.13b por n , tem-se

$$z_i = x_i\phi^L + y_i\phi^V, \quad (4.5.24)$$

de tal sorte que

$$\phi^L + \phi^V = 1, \quad (4.5.25)$$

donde

$$\begin{aligned} z_i &= x_i\phi^L + y_i(1 - \phi^L) = x_i\frac{n^L}{n^L + n^V} + y_i\left(1 - \frac{n^L}{n^L + n^V}\right) \\ &= z_i = x_i\frac{n^L}{n^L + n^V} + y_i\frac{n^V}{n^L + n^V}, \end{aligned} \quad (4.5.26)$$

e assim, z_i é função de x_i , y_i , n^L e n^V .

A volta é, conhecendo-se z_i , β_i , $i = 1, \dots, N$, ϕ^L , e n , obter-se x_i , y_i , $i = 1, \dots, N$, n^L , n^V . De fato,

$$n^L = \phi^L n, \quad n^V = \phi^V n = (1 - \phi^L)n. \quad (4.5.27)$$

Como $\beta_i = y_i/x_i$, substituindo y_i na eq. 4.5.24, obtém-se

$$z_i = x_i\phi^L + x_i\beta_i\phi^V,$$

donde, resolvendo para x_i e usando a eq. 4.5.25, tem-se

$$x_i = \frac{z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i}, \quad (4.5.28)$$

e, finalmente, $y_i = \beta_i x_i$.

■

4.5.2 Equações do equilíbrio segundo as novas variáveis

Para analisar-se o sistema de equilíbrio termodinâmico, eq. 4.3.13, recorda-se que ainda é necessário considerar o fator de compressibilidade, Z , a pressão P e temperatura T . Sendo assim, tem-se, na verdade, $2N + 5$ variáveis, x_i, y_i, n^L, n^V, P, T e Z , ou alternativamente, $z_i, \beta_i = y_i/x_i, \phi^L = n^L/n, n, P, T$ e Z , como indica a tabela 4.5.

A tabela 4.5 mostra as variáveis composicionais e as variáveis alternativas que foram introduzidas nesta seção.

Tabela 4.5: Variáveis segundo as duas opções observadas.	
variáveis composicionais	variáveis alternativas
$x_i, y_i, i = 1, \dots, N, n^L, n^V, P, T, Z$	$z_i, \beta_i, i = 1, \dots, N, \phi^L, n, P, T, Z$

Conforme se queira fazer especificações, tornando algumas variáveis conhecidas, dá-se origem a alguns problemas, como os descritos na tabela 4.4, por exemplo.

A formulação alternativa das equações de equilíbrio termodinâmico, consiste em escrevê-las em função das novas variáveis $\mathbf{z}, \boldsymbol{\beta}, \phi^L, n, P, T$ e Z .

Pela eq. 4.3.13a, as equações de isofugacidade das fases são

$$\varphi_i^L x_i - \varphi_i^V y_i = \left(\varphi_i^L - \varphi_i^V \frac{y_i}{x_i} \right) x_i = 0,$$

donde, $x_i = 0$ ou,

$$\varphi_i^L - \varphi_i^V \frac{y_i}{x_i} = 0.$$

Mudando-se as variáveis, considerando que $y_i/x_i = \beta_i$, obtém-se

$$\varphi_i^L - \varphi_i^V \beta_i = 0,$$

onde recorda-se que ϕ^L e ϕ^V dependem de x_i e y_i , mas x_i e y_i são escritas em função de z_i, β_i e ϕ^L , pela proposição 4.4.

Substituindo x_i, n^L, y_i e n^V pelas expressões dadas na proposição 4.4 na equação de balanço de massa 4.3.13b, obtém-se

$$n_i = \frac{z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} \phi^L n + \beta_i \frac{z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} (1 - \phi^L) n,$$

ou simplesmente,

$$n_i = \frac{z_i n}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} (\phi^L + \beta_i(1 - \phi^L)).$$

Na eq. 4.3.13, atenta-se para o fato de que φ_i nas fases, é escrito em função da composição de cada fase, da temperatura e da pressão (eq. 4.3.14). Aqui, pelas novas variáveis, tem-se que

$$\varphi_i^L = \varphi_i^L(z_i, \beta_i, \phi^L, P, T), \quad \varphi_i^V = \varphi_i^V(z_i, \beta_i, \phi^L, P, T). \quad (4.5.29)$$

Reescrevendo a eq. 4.3.13, segundo as novas variáveis alternativas da tabela 4.5, tem-se o sistema de $2N + 3$ equações e $2N + 5$ variáveis.

- isofugacidade das fases

$$\varphi_i^L - \varphi_i^V \beta_i = 0, \quad \text{com } i = 1, \dots, N, \quad (4.5.30a)$$

- conservação da massa (de cada componente)

$$n_i = \frac{z_i n}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i} (\phi^L + \beta_i (1 - \phi^L)), \quad \text{com } i = 1, \dots, N, \quad (4.5.30b)$$

- restrição da definição de composição

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i} = 1, \quad (4.5.30c)$$

$$\sum_{i=1}^N \beta_i \frac{z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i} = 1, \quad (4.5.30d)$$

- equação de estado

$$Z^3 + CZ^2 + DZ + E = 0. \quad (4.5.30e)$$

Considera-se que, por definição, os valores de ϕ^L e ϕ^V sejam dados conforme a tabela 4.6, para o cálculo dos problemas de bolha e de orvalho, e que $n = 1$, reduzindo-se o número de variáveis do problema.

Tabela 4.6: Valor de ϕ e nas fases líquida e vapor e de n , no cálculo de pontos de bolha e orvalho

ponto	ϕ		n
bolha	$\phi^L = 1$	$\phi^V = 0$	$n = 1$
orvalho	$\phi^L = 0$	$\phi^V = 1$	$n = 1$

Na tabela 4.7, são apresentadas algumas possibilidades de problemas, os problemas de bolha, de orvalho e de flash, em função das variáveis alternativas apresentadas na tabela 4.5, equivalente a tabela 4.4, escrita em função das variáveis composicionais.

Tabela 4.7: Possibilidades para o cálculo dos problemas de bolha, orvalho e flash - variáveis alternativas.

problema	dados	calcular	incógnitas	equações
bolha	\mathbf{z}, ϕ^L, n, P \mathbf{z}, ϕ^L, n, T	β, Z, T β, Z, P	$N + 2$	4.5.30a, 4.5.30d, 4.5.30e ($N + 2$)
orvalho	\mathbf{z}, ϕ^L, n, P \mathbf{z}, ϕ^L, n, T	β, Z, T β, Z, P	$N + 2$	4.5.30a, 4.5.30c, 4.5.30e ($N + 2$)
flash	P, T, n_i 's	$\mathbf{z}, \beta, \phi^L, n, Z$	$2N + 3$	4.5.30 ($2N + 3$)

4.6 Sistema não-linear para o cálculo dos ponto de bolha e orvalho - variáveis alternativas

No caso das variáveis composicionais da tabela 4.5, quando se consideram as restrições sobre as composições, eq. 4.1.2, x_N e y_N são automaticamente determinados a partir dos valores restantes das composições, eq. 4.4.15. Neste caso, há então uma redução das variáveis a determinar, nomeadamente há a necessidade de determinar $2N + 3$ variáveis, x_i, y_i , com $i = 1, \dots, N - 1$, n^L, n^V, P, T e Z .

Por outro lado, ao optar-se por escrever o sistema termodinâmico usando-se as variáveis z_i, β_i , com $i = 1, \dots, N$, ϕ^L, n, P, T e Z , há que se reduzir o número de variáveis. Da eq. 4.1.2, obtém-se

$$z_N = 1 - \sum_{j=1}^{N-1} z_j,$$

donde z_N é dispensável quando se conhecem $z_i, i = 1, \dots, N - 1$. É possível também verificar que, neste caso, $z_i, \beta_i, i = 1, \dots, N - 1, \phi^L, n, P, T$ e Z ($2N + 3$ variáveis), são suficientes para determinar $x_i, y_i, i = 1, \dots, N - 1, n^L, n^V, P, T$ e Z . Basta seguir a demonstração da proposição 4.4.

Denota-se $\bar{\mathbf{z}} = (z_1, \dots, z_{N-1})^t, \mathbf{z} = (\bar{\mathbf{z}}, z_N)^t$, com $z_N = 1 - \sum_{j=1}^{N-1} z_j$, e $\bar{\boldsymbol{\beta}} = (\beta_1, \dots, \beta_{N-1})^t$, com

$$\beta_N = \frac{y_N}{x_N} = \frac{1 - \sum_{j=1}^{N-1} y_j}{1 - \sum_{j=1}^{N-1} x_j} = \frac{1 - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\beta_j z_j}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_j}}{1 - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{z_j}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_j}}.$$

Com o objetivo de propor um algoritmo para a obtenção dos pontos de bolha e orvalho, escrito em função das novas variáveis, pode-se fazer $N + 3$ especificações como feito na seção 4.4. Assume-se conhecida a composição, $\bar{\mathbf{z}}$, a pressão, P (ou a temperatura, T), assim como ϕ^L e n , definidos conforme a tabela 4.6. Recordar-se ainda que Z não será variável, conforme a observação 4.1.

Logo, tem-se N variáveis, e são necessárias N equações que são escritas utilizando-se a função $\mathbf{G} = (G_1, \dots, G_N)^t$, com

$$\begin{cases} G_i(\bar{\mathbf{z}}, \bar{\boldsymbol{\beta}}, P, T) = \varphi_i^L - \varphi_i^V \beta_i, & i = 1, \dots, N - 1, \\ G_N(\bar{\mathbf{z}}, \bar{\boldsymbol{\beta}}, P, T) = \varphi_N^L - \varphi_N^V \beta_N. \end{cases} \quad (4.6.31)$$

Com esta notação, reescreve-se a eq. 4.5.30a como

$$G_i(\bar{\mathbf{z}}, \bar{\boldsymbol{\beta}}, P, T) = 0, \text{ com } i = 1, \dots, N. \quad (4.6.32)$$

ou simplesmente,

$$\mathbf{G}(\bar{\mathbf{z}}, \bar{\boldsymbol{\beta}}, P, T) = 0. \quad (4.6.33)$$

Define-se a função \mathbf{F} , dada por

$$\mathbf{F}(\bar{\boldsymbol{\beta}}, P) = \mathbf{G}(\bar{\mathbf{z}}_*, \bar{\boldsymbol{\beta}}, P, T_*). \quad (4.6.34)$$

Finalmente, o sistema a ser resolvido com N equações e N incógnitas, $\bar{\boldsymbol{\beta}}, P$, é

$$\mathbf{F}(\bar{\boldsymbol{\beta}}, P) = 0. \quad (4.6.35)$$

4.6.1 Cálculo de ponto de bolha

No cálculo do ponto de bolha, são conhecidos $\bar{\mathbf{z}} = \bar{\mathbf{z}}_\star$ e $T = T_\star$; e são dados $\phi^L = 1$ e $\phi^V = 0$, de acordo com a tabela 4.6. Para a n -ésima entrada do vetor $\boldsymbol{\beta}$, β_N , tem-se para a fase líquida que

$$\beta_N^L = \beta_N^L(\bar{\boldsymbol{\beta}}^L, \bar{\mathbf{z}}_\star, P, T_\star) = \beta_N^L(\bar{\boldsymbol{\beta}}^L, P).$$

Assim, define-se a função \mathbf{F}^L , dada por

$$\mathbf{F}^L(\bar{\boldsymbol{\beta}}^L, P) = \mathbf{G}^L(\bar{\mathbf{z}}_\star, \bar{\boldsymbol{\beta}}^L, P, T_\star). \quad (4.6.36)$$

Finalmente, o sistema a ser resolvido com N equações e N incógnitas, $\bar{\boldsymbol{\beta}}^L, P$, é

$$\mathbf{F}^L(\bar{\boldsymbol{\beta}}^L, P) = 0. \quad (4.6.37)$$

4.6.2 Cálculo de ponto de orvalho

De forma análoga para o cálculo do ponto de orvalho, são conhecidos $\bar{\mathbf{z}} = \bar{\mathbf{z}}_\star$ e $T = T_\star$, e dados $\phi^V = 1$ e $\phi^L = 0$. Para β_N^V tem-se

$$\beta_N^V = \beta_N^V(\bar{\boldsymbol{\beta}}^V, \bar{\mathbf{z}}_\star, P, T_\star) = \beta_N^V(\bar{\boldsymbol{\beta}}^V, P).$$

Define-se a função \mathbf{F}^V , por

$$\mathbf{F}^V(\bar{\boldsymbol{\beta}}^V, P) = \mathbf{G}^V(\bar{\mathbf{z}}_\star, \bar{\boldsymbol{\beta}}^V, P, T_\star). \quad (4.6.38)$$

O sistema a ser resolvido com N equações e N incógnitas, $\bar{\boldsymbol{\beta}}^V, P$, é

$$\mathbf{F}^V(\bar{\boldsymbol{\beta}}^V, P) = 0. \quad (4.6.39)$$

Capítulo 5

Teorema de redução

Ok, empregou-se o G estilizado para energia de Gibbs. Talvez possa manter o G no capi

5.1 Introdução

Em sistemas multicomponentes é conveniente formulá-lo utilizando a energia livre de Gibbs. Como visto, o potencial químico está relacionado à fugacidade. Da mesma forma, o mesmo se relaciona com a energia livre de Gibbs, \mathcal{G} , (que portanto está relacionada a fugacidade), pela relação

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq i}. \quad (5.1.1)$$

Assim, a igualdade dos potenciais químicos das duas fases é equivalente à igualdade das derivadas energia livre de Gibbs nas mesmas duas fases para as componentes da mistura. Passa-se então para a análise baseada na energia livre de Gibbs, a fim de explicar o método de redução de dimensionalidade.

A energia livre de Gibbs para as fases líquida e vapor são, respectivamente

$$\mathcal{G}^L = nRT \left(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i + q(\mathbf{x}, P, T) \right), \quad \mathcal{G}^V = nRT \left(\sum_{i=1}^N y_i \ln y_i + q(\mathbf{y}, P, T) \right). \quad (5.1.2)$$

Com o objetivo de obter um sistema de equações para o equilíbrio termodinâmico com um número menor de incógnitas (variáveis), se considera novas variáveis (\mathbf{q}) para representar a composição das fases, relacionadas linearmente com a composição. A redução se dá quando não sejam necessárias todas as novas variáveis para descrever com boa aproximação a composição da fase.

Seja $\mathbf{u}^1, \dots, \mathbf{u}^N$ uma base de \mathbb{R}^N , e define-se a matriz U , $N \times N$, cujas colunas são \mathbf{u}^i 's,

$$U = (\mathbf{u}^1 \ \dots \ \mathbf{u}^N). \quad (5.1.3)$$

Escrevendo-se a composição (na fase líquida ou vapor) \mathbf{z} na nova base, obtém-se

$$\mathbf{z} = U\mathbf{q}, \quad \text{ou} \quad z_j = \sum_{k=1}^N (U)_{jk} q_k, \quad (5.1.4)$$

onde escolha apropriada da matriz mudança de base U , é discutida mais à frente. As entradas do vetor \mathbf{q} são chamados *parâmetros de redução* (da fase em questão, ou global, se \mathbf{z} for a composição global).

Quando apenas q_1, \dots, q_r forem diferentes de zero, pode-se aplicar o teorema de redução [5], que será apresentado neste capítulo, para obter-se um sistema reduzido de equilíbrio termodinâmico.

Mesmo quando os restantes termos de \mathbf{q} , q_{r+1}, \dots, q_N , não forem zero, mas forem suficientemente pequenos, pode-se considerá-los nulos e utilizar ainda essa redução.

Assim, a energia livre de Gibbs \mathcal{G} (em um sistema com N componentes) pode ser escrita na forma geral

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}(n, \mathbf{z}, P, T) = nRT \left[\sum_{j=1}^N z_j \ln z_j + h(\mathbf{q}, P, T) \right], \quad (5.1.5)$$

sendo $\mathbf{q} = \mathbf{q}(\mathbf{z}, P, T)$ um vetor $N \times 1$.

Neste caso, define-se a função h como a composição da transformação de coordenadas com a função g presente na energia livre de Gibbs,

$$h(\mathbf{q}, P, T) = g(U\mathbf{q}, P, T). \quad (5.1.6)$$

Escolhe-se as entradas do vetor \mathbf{q} como funções lineares da composição, na forma

$$q_k = (\sqrt{\mathbf{a}} \bullet \mathbf{v}_k)^t \mathbf{z} = \sum_{i=1}^N \sqrt{a_i} v_{ik} z_i = \sum_{i=1}^N m_{ik} z_i, \quad k = 1, \dots, N, \quad (5.1.7)$$

onde $v_{ik} = v_k(i)$ com $k = 1, \dots, N$, denota a i -ésima entrada do vetor \mathbf{v}_k , que forma uma base de \mathbb{R}^N , e $\sqrt{a_i} v_{ik} = m_{ik}$. Observa-se que \mathbf{v}_k não depende da composição. Uma escolha possível é que \mathbf{v}_k 's formem uma base de autovetores da matriz de coeficientes de interação binária da mistura.

Seja V a matriz $N \times N$ com N vetores linearmente independentes com N entradas, $V = (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N)$, onde $V_{ij} = v_j(i)$ é a i -ésima entrada do vetor \mathbf{v}_j . Seja ainda $M = (\sqrt{\mathbf{a}} \mathbf{1}^t) \bullet V$, onde $\mathbf{1}$ é um vetor $N \times 1$. Então, a Equação 5.1.7, em forma matricial é dada por

$$\mathbf{q} = M^t \mathbf{z}, \quad (5.1.8)$$

onde \mathbf{z} é um vetor $N \times 1$. Neste caso, $U = (M^t)^{-1}$.

5.2 Potencial químico e a energia livre de Gibbs

Como obtido pela proposição 4.2, a representação mássica da mistura multicomponente tanto pode ser dada pelo número de mols de cada componente, n_i 's, como pela composição, z_i 's, e o total de mols da fase.

Por um lado, pela eq. 5.1.1, o potencial químico é obtido da energia livre de Gibbs a partir da derivada de \mathcal{G} com relação ao número de mols da componente, isto é, aplicando-se o operador diferencial $\partial/\partial n_i$. Por outro lado, na expressão de \mathcal{G} , dada na eq. 5.1.5, há uma parcela, $nRT \sum_{j=1}^N z_j \ln z_j$, que depende da composição e do número total de mols da fase.

Assim, um primeiro passo para obter uma expressão para os potenciais químicos, através de sua relação com a energia livre de Gibbs, é obter o operador diferencial que é dado na proposição a seguir.

$\mathcal{H} = \mathcal{H}(n, \mathbf{z})$ está em função da parcela da função de Gibbs que depende de n e \mathbf{z} , correspondente ao primeiro termo no lado direito da eq. 5.1.5.

Proposição 5.1. Sejam $H(\mathbf{n})$, uma função de $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_N)^t$, $\mathcal{H} : \mathbb{R} \times \mathbb{R}^N \longrightarrow \mathbb{R}$, e

$$\begin{aligned} L &: \mathbb{R} \times \mathbb{R}^N \longrightarrow \mathbb{R}^N \\ (n, \mathbf{z}) &\mapsto L(\mathbf{n}, \mathbf{z}) = n\mathbf{z}, \end{aligned} \quad (5.2.9)$$

tais que $\mathcal{H}(n, \mathbf{z}) = (H \circ L)(n, \mathbf{z}) = H(n\mathbf{z})$. Então

$$\frac{\partial H}{\partial n_i} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n} + \frac{1}{n} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_i} - \frac{1}{n} \sum_{l=1}^N z_l \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_l},$$

ou, simplesmente, o operador diferencial linear é escrito como

$$\frac{\partial}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n} + \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial z_i} - \frac{1}{n} \sum_{l=1}^N z_l \frac{\partial}{\partial z_l}. \quad (5.2.10)$$

Demonstração: Seja

$$\frac{\partial H}{\partial n_i} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial n_i} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_1} \frac{\partial z_1}{\partial n_i} + \cdots + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_N} \frac{\partial z_N}{\partial n_i} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial n_i} + \sum_{j=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_j} \frac{\partial z_j}{\partial n_i}. \quad (5.2.11)$$

Aqui, recorda-se que $n = \sum_{i=1}^N n_i$ e, portanto, $\frac{\partial n}{\partial n_i} = 1$. Para a composição, recorda-se que $z_j = \frac{n_j}{n}$ e, portanto,

$$\frac{\partial z_j}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n_j}{n} \right).$$

Mas como,

$$\frac{\partial n_j}{\partial n_i} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } j = i \\ 0, & \text{se } j \neq i \end{cases}$$

o cálculo resulta em

$$\frac{\partial z_j}{\partial n_i} = \frac{\delta_{ij}}{n} + n_j \frac{(-1)}{n^2} \frac{\partial n}{\partial n_i} = \frac{\delta_{ij}}{n} - \frac{n_j}{n^2}.$$

Voltando à eq. 5.2.11, tem-se

$$\frac{\partial H}{\partial n_i} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n} + \sum_{j=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_j} \left(\frac{\delta_{ij}}{n} - \frac{n_j}{n^2} \right) = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n} + \frac{1}{n} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_i} - \sum_{j=1}^N \frac{n_j}{n^2} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_j}, \quad (5.2.12)$$

que eliminando H e \mathcal{H} , gera a igualdade entre os operadores

$$\frac{\partial}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n} + \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial z_i} - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^N z_j \frac{\partial}{\partial z_j}. \quad (5.2.13)$$

■

O objetivo neste momento é obter-se uma expressão para o potencial químico a partir da sua relação com a energia livre de Gibbs, eq. 5.1.5, aplicando à eq. 5.1.5 o operador diferencial da eq. 5.2.13. Devido aos cálculos extensos necessários nessa aplicação, os mesmos são apresentados na forma de dois lemas preliminares e um teorema.

Lema 5.1. Seja $\eta(n, \mathbf{z}) = nRT \sum_{j=1}^N z_j \ln z_j$. Então,

$$\frac{\partial \eta}{\partial n_i} = RT \ln z_i. \quad (5.2.14)$$

Demonstração: Utiliza-se a expressão do operador diferencial $\partial/\partial n_i$, na eq. 5.2.10, para o cálculo da derivada de $\eta(n, \mathbf{z}) = nRT \sum_{j=1}^N z_j \ln z_j$. Assim, o primeiro termo do operador é:

$$\frac{\partial \eta}{\partial n} = RT \sum_{j=1}^N z_j \ln z_j = \frac{1}{n} \eta. \quad (5.2.15a)$$

O segundo termo do operador diferencial dá:

$$\begin{aligned} \frac{1}{n} \frac{\partial \eta}{\partial z_i} &= RT \sum_{j=1}^N \frac{\partial (z_j \ln z_j)}{\partial z_i} = RT \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial z_j}{\partial z_i} \ln z_j + z_j \frac{\partial (\ln z_j)}{\partial z_i} \right) \\ &= RT \sum_{j=1}^N (\delta_{ij} \ln z_j + \delta_{ij}) = RT (\ln z_i + 1), \end{aligned} \quad (5.2.15b)$$

uma vez que

$$\frac{\partial z_j}{\partial z_i} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } j = i \\ 0, & \text{se } j \neq i \end{cases}$$

Para o terceiro termo, tem-se

$$\begin{aligned} -\frac{1}{n} \sum_{l=1}^N z_l \frac{\partial \eta}{\partial z_l} &= -RT \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N z_l \frac{\partial (z_j \ln z_j)}{\partial z_l} = -RT \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N z_l (\delta_{lj} \ln z_j + \delta_{lj}) \\ &= -RT \sum_{l=1}^N z_l (\ln z_l + 1) = -\frac{1}{n} \eta - RT. \end{aligned} \quad (5.2.15c)$$

Finalmente, da eq. 5.2.15,

$$\frac{\partial \eta}{\partial n_i} = \frac{1}{n} \eta + RT \ln z_i + RT - \frac{1}{n} \eta - RT = RT \ln z_i. \quad (5.2.16)$$

■

Agora, resta utilizar o operador diferencial $\partial/\partial n_i$ para obter a derivação de $nRTh(\mathbf{q}, P, T)$, o segundo termo da eq. 5.1.5, da energia livre de Gibbs.

Lema 5.2. Seja $h = h(\mathbf{q}, P, T)$ como na eq. 5.1.5 e $\bar{\eta}(n, \mathbf{q}) = nRTh(\mathbf{q}, P, T)$. Então,

$$\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial n_i} = RT \sum_{k=0}^N h_k m_{ik}, \quad (5.2.17)$$

onde $h_k = \partial h / \partial q_k$, e $h_0 = h - \sum_{k=1}^N h_k q_k$.

Demonstração: O primeiro termo do operador é:

$$\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial n} = RT \frac{\partial}{\partial n} (nh(\mathbf{q}, P, T)) = RTh(\mathbf{q}, P, T). \quad (5.2.18)$$

O segundo termo é dado por

$$\frac{1}{n} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial z_i} = \frac{1}{n} nRT \frac{\partial}{\partial z_i} (h(\mathbf{q}, P, T)) = RT \sum_{k=1}^N \frac{\partial h}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial z_i}, \quad (5.2.19)$$

onde denota-se $h_k = \partial h / \partial q_k$, e

$$\frac{\partial q_k}{\partial z_i} = \frac{\partial \left(\sum_{j=1}^N m_{jk} z_j \right)}{\partial z_i} = \sum_{j=1}^N m_{jk} \frac{\partial z_j}{\partial z_i} = \sum_{j=1}^N m_{jk} \delta_{ij} = m_{ik},$$

donde, a eq. 5.2.19 é reescrita como

$$\frac{1}{n} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial z_i} = RT \sum_{k=1}^N h_k m_{ik}. \quad (5.2.20)$$

Para o terceiro termo, tem-se

$$\begin{aligned} -\frac{1}{n} \sum_{l=1}^N z_l \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial z_l} &= -RT \sum_{l=1}^N z_l \frac{\partial h}{\partial z_l} = -RT \sum_{l=1}^N z_l \sum_{k=1}^N \frac{\partial h}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial z_l} \\ &= -RT \sum_{l=1}^N z_l \sum_{k=1}^N h_k m_{lk}. \end{aligned} \quad (5.2.21)$$

Assim, das equações 5.2.18, 5.2.20 e 5.2.21, obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial n_i} &= RT h(\mathbf{q}, P, T) + RT \sum_{k=1}^N h_k m_{ik} - RT \sum_{l=1}^N z_l \sum_{k=1}^N h_k m_{lk} \\ &= RT \left(h(\mathbf{q}, P, T) + \sum_{k=1}^N h_k m_{ik} - \sum_{l=1}^N z_l \sum_{k=1}^N h_k m_{lk} \right) \\ &= RT \left(h(\mathbf{q}, P, T) + \sum_{k=1}^N h_k m_{ik} - \sum_{l=1}^N h_k \sum_{k=1}^N m_{lk} z_l \right). \end{aligned}$$

Da eq. 5.1.7, obtém-se então

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial n_i} &= RT \left(h(\mathbf{q}, P, T) + \sum_{k=1}^N h_k m_{ik} - \sum_{l=1}^N h_k \sum_{k=1}^N m_{lk} z_l \right) \\ &= RT \sum_{k=0}^N h_k m_{ik}, \end{aligned} \quad (5.2.22)$$

com $h_k = \partial h / \partial q_k$, $h_0 = h - \sum_{k=1}^N h_k q_k$ e $m_{i0} = 1$. ■

Colecionando-se os resultados dos lemas 5.1 e 5.2, obtém-se a expressão do potencial químico em função da energia livre de Gibbs, conforme o teorema a seguir.

Teorema 5.1. Pela relação entre o potencial químico, μ , e a energia livre de Gibbs, \mathcal{G} , dada por

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}},$$

tem-se que o potencial químico da componente i é

$$\mu_i = RT \left(\ln z_i + \sum_{k=0}^N h_k m_{ik} \right), \quad (5.2.23)$$

onde, denota-se, $h_0 = h - \sum_{k=1}^N h_k q_k$, e $m_{i0} = 1$.

Demonstração: O resultado segue-se imediatamente dos lemas 5.1 e 5.2. ■

5.3 Aplicação do teorema de redução ao problema físico original

Utilizando os coeficientes de distribuição vapor/ líquido, $\beta_i = y_i/x_i$, definidos na seção 4.5, pode-se obter uma expressão para β_i utilizando o potencial químico, dado na eq. 5.2.23.

Proposição 5.2. As composições \mathbf{y} , na fase vapor, e \mathbf{x} , na fase líquida, estão relacionadas pelo fator β_i , pela expressão

$$y_i = \beta_i x_i, \quad (5.3.24)$$

onde β_i pode ser escrito como

$$\beta_i = \exp \left(- \sum_{k=0}^N m_{ik} \Delta h_k \right), \quad (5.3.25)$$

onde $\Delta h_k = h_k^V - h_k^L$.

Demonstração: Da eq. 5.2.23 tem-se que

$$\ln z_i = \frac{\mu_i}{RT} - \sum_{k=0}^N h_k m_{ik}, \quad (5.3.26)$$

logo,

$$z_i = \exp \left(\frac{\mu_i}{RT} - \sum_{k=0}^N h_k m_{ik} \right).$$

Para as composições das fases líquida e vapor, x_i e y_i , respectivamente,

$$x_i = \exp \left(\frac{\mu_i^L}{RT} - \sum_{k=0}^N h_k^L m_{ik} \right), \quad y_i = \exp \left(\frac{\mu_i^V}{RT} - \sum_{k=0}^N h_k^V m_{ik} \right).$$

No equilíbrio termodinâmico, $\mu_i^L = \mu_i^V$, então

$$\begin{aligned} \frac{y_i}{x_i} &= \frac{\exp \left(\frac{\mu_i^V}{RT} - \sum_{k=0}^N h_k^V m_{ik} \right)}{\exp \left(\frac{\mu_i^L}{RT} - \sum_{k=0}^N h_k^L m_{ik} \right)} = \exp \left(- \sum_{k=0}^N h_k^V m_{ik} + \sum_{k=0}^N h_k^L m_{ik} \right) \\ &= \exp \left(- \sum_{k=0}^N m_{ik} (h_k^V - h_k^L) \right) = \exp \left(- \sum_{k=0}^N m_{ik} \Delta h_k \right), \end{aligned} \quad (5.3.27)$$

onde $\Delta h_k = h_k^V - h_k^L$.

Denotando essa exponencial por β_i , tem-se a importante relação

$$y_i = \beta_i x_i,$$

com

$$\beta_i = \exp \left(- \sum_{k=0}^N m_{ik} \triangle h_k \right),$$

■

Para uso posterior, define-se analogamente aos coeficientes de distribuição, os coeficientes generalizados de distribuição,

$$\kappa_k = \frac{q_k^V}{q_k^L}, \quad k = 1, \dots, N, \quad (5.3.28)$$

adotando-se, por conveniência, $\kappa_0 = 1$. Ainda se definem $m_{i0} = 1$, com $i = 1, \dots, N$.

Segue-se, então:

Proposição 5.3. Os coeficientes generalizados de distribuição podem ser escritos diretamente em função da composição global, \mathbf{z} , dos coeficientes de distribuição, β , e da fração molar total da fase líquida, ϕ^L ,

$$\kappa_k = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\beta_i m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i}}. \quad (5.3.29)$$

Demonstração: Das duas equações em 4.5.22, multiplicando-as por m_{ik} e somando-se em i , usando a definição dos parâmetros de redução, eq. 5.1.7, obtém-se

$$q_k^L = \sum_{i=1}^N m_{ik} x_i = \sum_{i=1}^N \frac{m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i}, \quad (5.3.30a)$$

e

$$q_k^V = \sum_{i=1}^N m_{ik} y_i = \sum_{i=1}^N \frac{\beta_i m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i}. \quad (5.3.30b)$$

Finalmente, pela definição de κ_k , da eq. 5.3.28, obtém-se

$$\kappa_k = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\beta_i m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i}}.$$

■

Com o objetivo de encontrar uma expressão para a função objetivo para o teorema de redução, da mesma forma que foi encontrada uma expressão para o problema físico original (eq. 4.6.39), e utilizando a relação encontrada na proposição acima, passa-se ao seguinte teorema:

Teorema 5.2. O sistema do equilíbrio termodinâmico quando a função de Gibbs aceita redução, como na eq. 5.1.5, é

$$\mathbf{F}(\phi^L, \kappa_k, P, T) = 0, \quad (5.3.31)$$

com

$$F_k(\phi^L, \kappa_k, P, T) = \sum_{i=1}^N m_{ik}(\kappa_k - \beta_i) \frac{z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} \quad (5.3.32)$$

Demonstração: A demonstração é facilmente obtida pela eq. 5.3.30, obtendo-se

$$\kappa_k = \frac{q_k^V}{q_k^L} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\beta_i m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i}}. \quad (5.3.33)$$

Logo,

$$\kappa_k q_k^L - q_k^V = 0$$

$$\kappa_k \sum_{i=1}^N \frac{m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} - \sum_{i=1}^N \frac{\beta_i m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} = 0$$

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{m_{ik} \kappa_k z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} - \frac{\beta_i m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} \right) = 0$$

Finalmente,

$$\sum_{i=1}^N m_{ik}(\kappa_k - \beta_i) \frac{z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} = 0, \text{ com } k = 1, \dots, N.$$

Seja a função, $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\phi^L, \kappa_k, P, T)$, com componentes $F_k = \kappa_k q_k^L - q_k^V$, tem-se a formulação completa do problema a ser resolvido. Ou seja, a função F_k que deseja-se achar os zeros para que o teorema da redução seja aplicado na expressão da energia livre de Gibbs, considerando a mesma para as duas fases no cálculo do equilíbrio é

$$F_k(\phi^L, \kappa, P, T) = \sum_{i=1}^N m_{ik}(\kappa_k - \beta_i) \frac{z_i^F}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i}, \quad (5.3.34)$$

com $k = 1, \dots, r$. ■

De forma semelhante ao que foi feito na eq. 4.5.22, pode-se escrever uma expressão para o parâmetro de redução nas fases líquida e vapor, em função do parâmetro de redução global, q_k , de ϕ^L e κ_k .

Proposição 5.4. Tem-se que

$$q_k^L = \frac{q_k}{\phi^L + (1 - \phi^L)\kappa_k}, \quad (5.3.35a)$$

e

$$q_k^V = \frac{\kappa_k q_k}{\phi^L + (1 - \phi^L)\kappa_k}. \quad (5.3.35b)$$

Demonstração: Observa-se que, pela definição de parâmetro de redução, 5.1.7, e pelas relações de balanço de massa, eq. 4.1.1, o parâmetro de redução global é dado por

$$\begin{aligned} q_k &= \sum_{i=1}^N m_{ik} z_i = \sum_{i=1}^N m_{ik} \frac{n_i}{n} = \sum_{i=1}^N m_{ik} \frac{n_i^L + n_i^V}{n} = \sum_{i=1}^N m_{ik} \frac{n_i^L}{n} + \sum_{i=1}^N m_{ik} \frac{n_i^V}{n} \\ &= \sum_{i=1}^N m_{ik} \frac{x_i n^L}{n} + \sum_{i=1}^N m_{ik} \frac{y_i n^V}{n} = \frac{n^L}{n} \sum_{i=1}^N m_{ik} x_i + \frac{n^V}{n} \sum_{i=1}^N m_{ik} y_i \\ &= \phi^L q_k^L + \phi^V q_k^V. \end{aligned}$$

Assim,

$$q_k = \phi^L q_k^L + (1 - \phi^L) q_k^V.$$

Da eq. 5.3.28, tem-se que

$$q_k = \phi^L q_k^L + (1 - \phi^L) \kappa_k q_k^L.$$

Resolvendo-se então para q_k^L , obtém-se

$$q_k^L = \frac{q_k}{\phi^L + (1 - \phi^L) \kappa_k},$$

e novamente usando a eq. 5.3.28, obtém-se

$$q_k^V = \frac{\kappa_k q_k}{\phi^L + (1 - \phi^L) \kappa_k}.$$

■

Para o sistema encontrado na eq. 5.3.34 comenta-se as principais características. Pode-se observar que este sistema tem r equações e $r + 3$ variáveis, relacionadas a κ_k , com $k = 1, \dots, r$, ϕ^L , pressão P e temperatura T . Observa-se que F_k depende de ϕ^L , κ_k , P , T , pois m_{ik} depende de P e T e considerando a composição da fase vapor, y_i , conhecida, z_i^F dependerá somente da composição da fase líquida, x_i , que por sua vez depende de β_k e β_k depende κ_k , de P e T .

A composição, como será demonstrado na próxima seção, é dada por

$$x_i = \frac{\varphi_i^V(\mathbf{q}^V) y_i}{\varphi_i^L(\mathbf{q}^L)}. \quad (5.3.36)$$

Se de fato for possível encontrar um valor para o parâmetro de redução da fase líquida \mathbf{q}^L que satisfaça 5.3.36 de modo que a composição nessa fase tenha $\sum_{i=1}^N x_i = 1$, a função F_k estará resolvida. Sendo assim, em vez de resolver F_k resolve-se apenas o erro de k parâmetros de redução na fase líquida, com $k = 1, \dots, r$.

Neste caso, como o covolume $b_m = \sum_{i=1}^N b_{ci} x_i$, da fase líquida, depende da composição (desconhecida), uma estimativa inicial para este parâmetro se faz necessária. Outra condição que precisa ser satisfeita, se diz respeito a soma total da composição do líquido, posteriormente obtida no método de Newton, satisfazer $\sum_{i=1}^N x_i = 1$.

Assim, considerando o chute inicial para $\mathbf{q}^L = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_r)$, um chute inicial para o covolume $\xi_{r+1} = b_m$ e um chute inicial para a pressão $\xi_{r+2} = P_0$, tem-se o vetor estimativa inicial concatenado

$\boldsymbol{\xi} = (\mathbf{q}^L, b_m, P) = (q_1, \dots, q_r, b_m, P)^t$. Pelo método de Newton-Raphson multivariável procura-se resolver as equações de erro dadas pelo sistema

$$\begin{cases} \mathcal{E}_k = \mathbf{q}^L - \sum_{i=1}^N m_{ik} x_i = 0, \text{ com } k = 1, \dots, r \\ \mathcal{E}_{r+1} = b_m - \sum_{i=1}^N b_{c_i} x_i = 0, \\ \mathcal{E}_{r+2} = (\sum_{i=1}^N x_i) - 1 = 0. \end{cases} \quad (5.3.37)$$

O sistema é resolvido de maneira que o erro seja o mais próximo possível de zero. Assim, tem-se a solução da função objetivo F .

No próximo capítulo, é apresentada uma ilustração algorítmica do método de redução.

Capítulo 6

Algoritmo de redução

6.1 Introdução

Neste capítulo, passa-se a descrição do algoritmo de redução no cálculo do equilíbrio líquido-vapor.

Uma forma de se aplicar este método de redução de dimensionalidade é através da minimização da norma de Frobenius do erro de aproximação da matriz, problema caracterizado teoricamente pelo teorema de Eckart-Young-Mirsky [6]. Nesta formulação deseja-se obter uma aproximação de posto baixo (em inglês, “*low-rank approximation*”) da matriz \mathbf{C} , conforme o teorema citado, e uma discussão deste assunto é dada a seguir.

6.2 Formulação variacional do método de redução na norma de Frobenius

Inicialmente observa-se que a matriz de interação binária, \mathbf{C} , é simétrica. Assim, pelo teorema espectral para matrizes simétricas reais existem autovalores reais, λ_i , e autovetores ortonormais correspondentes, \mathbf{v}_i , com $i = 1, \dots, N$, tais que $\mathbf{C} = \sum_{i=1}^N \lambda_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^t$.

Suponha-se que os autovalores sejam ordenados de tal forma que $|\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq \dots \geq |\lambda_N|$ e que $|\lambda_i| \leq \varepsilon$, $i = r + 1, \dots, N$, onde ε é uma tolerância. Então, define-se a matriz de iteração binária reduzida, \mathbf{C}^* , por

$$\mathbf{C}^* = \sum_{i=1}^r \lambda_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^t. \quad (6.2.1)$$

Esta matriz aproxima a matriz \mathbf{C} na norma de Frobenius,

$$\|\mathbf{C} - \mathbf{C}^*\|_F^2 = \left\| \sum_{i=r+1}^N \lambda_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^t \right\|_F^2 = \sum_{i=r+1}^N \lambda_i^2 \leq (N - r) \varepsilon^2.$$

De fato, pelo teorema de Eckart-Young-Mirsky enunciado a seguir, \mathbf{C}^* é o minimizador de $H(\mathbf{R}) = \|\mathbf{C} - \mathbf{R}\|_F$, quando \mathbf{R} varia nas matrizes de posto r , *i.e.*,

$$\|\mathbf{C} - \mathbf{C}^*\|_F = \min_{\mathbf{R}, \text{posto}(\mathbf{R}) \leq r} H(\mathbf{R}) = \min_{\mathbf{R}, \text{posto}(\mathbf{R}) \leq r} \|\mathbf{C} - \mathbf{R}\|_F.$$

Em outras palavras, para se minimizar $H(\mathbf{R})$ basta obter-se a fatora  o SVD de \mathbf{C} e a partir desta construir-se \mathbf{C}^* como na Equa  o 6.2.1. O teorema de Eckart-Young-Mirsky garante ent  o que \mathbf{C}^* minimiza $H(\mathbf{R})$.

Por completude enuncia-se o teorema Teorema de Eckart-Young-Mirsky.

Teorema 6.1. *Teorema de Eckart-Young-Mirsky [6]: Seja \mathbf{A} uma matriz real, $M \times N$, e $0 < r \leq \min(M, N) = s$. Seja ainda $\mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^t$ a decomposição em valores singulares de \mathbf{A} , com \mathbf{U} e \mathbf{V} matrizes ortogonais de ordem $M \times M$ e $N \times N$, respectivamente, e $\mathbf{\Sigma} = \text{diag}(\sigma_1, \dots, \sigma_r, 0, \dots, 0)$, uma matriz de ordem $M \times N$. Sejam ainda \mathbf{U}_1 , $M \times r$ e \mathbf{V}_1 , $N \times r$, obtidos de \mathbf{U} e \mathbf{V} , respectivamente, mantendo as primeiras r colunas. Seja ainda $\mathbf{\Sigma}_1 = \text{diag}(\sigma_1, \dots, \sigma_r)$, e $\mathbf{A}^* = \mathbf{U}_1\mathbf{\Sigma}_1\mathbf{V}_1$. Então a matriz \mathbf{A}^* , de posto menor ou igual a r , satisfaz o seguinte problema de minimização.*

$$\|\mathbf{A} - \mathbf{A}^*\|_F^2 = \min_{\hat{\mathbf{A}}|_{\text{posto}(\hat{\mathbf{A}}) \leq r} \|\mathbf{A} - \hat{\mathbf{A}}\|_F^2 = \sigma_{r+1}^2 + \sigma_{r+2}^2 + \dots + \sigma_s^2.$$

A solução é única se e somente se $\sigma_{r+1} \neq \sigma_r$

6.3 Aplicação do método

Reescrevendo o parâmetro de energia da mistura, a_m , utilizando o método da decomposição em valores singulares (SVD) na matriz de parâmetros de interação binários, \mathbf{C} ,

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{a_i a_j} (1 - c_{ij}) z_i z_j = \mathbf{z}^t (\bar{\mathbf{A}} \bullet \mathbf{C}) \mathbf{z}. \quad (6.3.2)$$

Aqui, $\mathbf{C}^* = \sum_{j=1}^r \lambda_j \mathbf{v}_j \mathbf{v}_j^t$, é uma aproximação de $\mathbf{C} = \sum_{j=1}^N \lambda_j \mathbf{v}_j \mathbf{v}_j^t \mathbf{z}$, considerando apenas os r maiores autovalores \mathbf{v}_j . Assim, ao se reduzir o número de autovetores \mathbf{v}_j e o número de autovalores correspondentes, respectivamente, tem-se a redução dos parâmetros \mathbf{q}_k , com $k = 1, \dots, r$, que por sua vez dependem de $m_{ik} = \sqrt{a_i} v_{ik}$. É neste momento que ocorre efetivamente a redução da dimensão do problema, uma vez que o parâmetro de energia a_m e ψ_i dependem do parâmetro de redução \mathbf{q} ,

$$\begin{aligned} a_m(\mathbf{q}) &= \mathbf{z}^t (\sqrt{\mathbf{a}} \sqrt{\mathbf{a}}^t \bullet \mathbf{C}^*) \mathbf{z} \\ &\approx \mathbf{z}^t \left((\sqrt{\mathbf{a}} \sqrt{\mathbf{a}}^t) \bullet \left(\sum_{k=1}^r \lambda_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k^t \right) \right) \mathbf{z} \\ &= \sum_{k=1}^r \lambda_k \mathbf{z}^t \left((\sqrt{\mathbf{a}} \sqrt{\mathbf{a}}^t) \bullet (\mathbf{v}_k \mathbf{v}_k^t) \right) \mathbf{z} \\ &= \sum_{k=1}^r \lambda_k \mathbf{z}^t ((\sqrt{\mathbf{a}} \bullet \mathbf{v}_k)(\sqrt{\mathbf{a}} \bullet \mathbf{v}_k)^t) \mathbf{z} \quad (\text{pelo item 6 da Proposição 3.1}) \\ &= \sum_{k=1}^r \lambda_k (\mathbf{q}_k)^2 \quad (\text{pela Equação 5.1.7 } \mathbf{q}_k = (\sqrt{\mathbf{a}} \bullet \mathbf{v}_k)^t \mathbf{z} = M_k^t \mathbf{z}). \end{aligned}$$

Como $\psi_i = \sum_{j=1}^N a_{ij} \mathbf{z}_j$ também pode ser aproximado por

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{q}) &\approx (\sqrt{\mathbf{a}} \sqrt{\mathbf{a}}^t \bullet \mathbf{C}^*) \mathbf{z} = \sum_{k=1}^r \lambda_k (\sqrt{\mathbf{a}} \bullet \mathbf{v}_k) (\sqrt{\mathbf{a}} \bullet \mathbf{v}_k)^t \mathbf{z} \\ &= \sum_{k=1}^r \lambda_k M_k \mathbf{q}_k. \end{aligned}$$

Assim, em função de \mathbf{q} pode-se calcular os valores de a_m e ψ_i na forma reduzida

$$a_m(\mathbf{q}) = \sum_{k=1}^r \lambda_k \mathbf{q}_k^2; \quad \psi_i(\mathbf{q}) = \sum_{k=1}^r \lambda_k m_{ki} q_k; \quad \text{com } i = 1, \dots, N, \quad (6.3.3)$$

com fugacidade na componente i

$$\begin{aligned} \ln(\varphi_i)(\mathbf{q}) = & \frac{B_i}{B_m}(Z_m(\mathbf{q}) - 1) - \ln(Z_m(\mathbf{q}) - B_m) \\ & + \frac{1}{2,282B_m} \left(\frac{B_i}{B_m} A_m(\mathbf{q}) - 2 \frac{\psi_i(\mathbf{q})}{a_m(\mathbf{q})} \right) \ln \left(\frac{Z_m(\mathbf{q}) + 2,414B_m}{Z_m(\mathbf{q}) - 0,414B_m} \right). \end{aligned} \quad (6.3.4)$$

Logo, tem-se uma quantidade reduzida r de equações da fugacidade a serem calculadas. Observa-se que o parâmetro b_m , Equação 2.4.17b, não sofre redução uma vez que depende da composição e não do parâmetro de redução \mathbf{q} .

Com as raízes da Equação 2.4.19 pode-se, a princípio, calcular os coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor na Equação 4.3.12. Se esses coeficientes produzirem fugacidades iguais, tem-se o equilíbrio termodinâmico.

Para obter o coeficiente de fugacidade para alguma das EDEC's mencionadas, basta utilizar as equações da Tabela 4.3. Os valores da composição global da mistura z_i , da temperatura e pressão no ponto crítico T_{ci} e P_{ci} , respectivamente, do fator acêntrico, ω_i , e dos coeficientes (ou parâmetros) de interação binária, c_{ij} , são dados do problema. Com uma estimativa inicial para a pressão/temperatura e especificando a temperatura/pressão, pode-se então calcular todos os parâmetros necessários para a solução das equações de fugacidade. Substituindo os valores dados nas Equações 2.4.18 e na Equação 4.3.12, pode-se obter as raízes da Equação 2.4.19. Tomando-se a menor raiz e fazendo-se $Z = Z_m$ na Equação 4.3.12, pode-se obter o coeficiente de fugacidade da fase líquida. De forma análoga, tomando-se a maior raiz e fazendo-se $Z = Z_m$ pode-se obter o coeficiente de fugacidade da fase vapor para a mesma equação que calcula o coeficiente de fugacidade (naturalmente as composições são distintas em cada fase).

A composição global \mathbf{z} de uma mistura em análise é conhecida, mas a composição da fase líquida e a composição da fase vapor, \mathbf{x} e \mathbf{y} respectivamente, não são conhecidas a princípio. Assim, pode-se considerar a composição da fase líquida conhecida fazendo-se $\mathbf{x} = \mathbf{z}$ e calcula-se \mathbf{y} ou a composição do vapor como conhecida fazendo-se $\mathbf{y} = \mathbf{z}$ e calcula-se \mathbf{x} . Têm-se, portanto, cálculos de pontos de bolha ou de orvalho, respectivamente.

Como não se aplica o método de redução para as duas fases, então, se $\mathbf{x} = \mathbf{z}$, a composição da fase líquida é conhecida e com a menor raiz da Equação 2.4.19 pode-se calcular o coeficiente de fugacidade do líquido, visto que os demais parâmetros são facilmente obtidos como já descrito anteriormente. Para a fase vapor tem-se composição \mathbf{y} desconhecida e, então, aplica-se o método de redução para calcular o coeficiente de fugacidade do vapor; VERIFICAR ISSO

De forma análoga, se $\mathbf{y} = \mathbf{z}$, pode-se calcular o coeficiente de fugacidade do vapor e aplicar o método de redução para calcular o coeficiente de fugacidade da fase líquida.

Escolhendo-se a composição da fase vapor como conhecida, aplica-se o método de redução para calcular o coeficiente de fugacidade da fase líquida e encontrar uma solução aproximada para o equilíbrio de fases.

Segundo [9], na fase líquida, a chave para a redução é expressar os parâmetros a_m e b_m e ψ_i da Equação 4.3.12 em termos de um pequeno número de produtos escalares, os chamados parâmetros de redução, na Equação 5.1.7.

A redução é efetivamente conseguida pela decomposição espectral da matriz \mathbf{C}^* que melhor aproxima a matriz de interação binária \mathbf{C} , na norma de Frobenius. A dimensionalidade do problema depende somente do número de parâmetros de redução $r + 1$ (onde r é o posto da matriz \mathbf{C}^* e 1 é devido ao parâmetro de covolume da mistura) e é independente do número de componentes N da mistura. Reduzindo-se a dimensionalidade desta matriz, reduzem-se também a dependência dos parâmetros a_m e ψ_i , visto que estes parâmetros estão escritos em função dos elementos da matriz \mathbf{C} e se utilizará em seu lugar a matriz \mathbf{C}^* , representada por sua decomposição espectral.

O parâmetro b_m não sofre modificação, pois não depende de \mathbf{C} . Assim, estes parâmetros são os mesmos calculados para a fase vapor (onde não se aplica a redução).

Como a composição da fase onde se aplica a redução (neste caso a fase líquida) não é conhecida, então \mathbf{Q}^L não pode ser calculado diretamente, assim como o covolume b_m da fase líquida, que depende da composição. Então, como será mostrado no algoritmo a seguir, \mathbf{Q}^L e b_m são dados por uma estimativa inicial.

A seguir, será descrita, de forma algorítmica, a metodologia empregada para o cálculo de pressão de saturação (em particular, a pressão de orvalho — fase vapor) usando a técnica de redução. Para o cálculo do ponto de bolha — fase líquida — a técnica é aplicada de maneira semelhante.

Considere uma mistura de N componentes, e assuma que os valores da composição global da mistura, da temperatura e pressão no ponto crítico para componentes puros, do fator acêntrico e dos coeficientes de interação binária são dados. Seja dada ainda uma estimativa inicial para pressão e especificada a temperatura.

O algoritmo descrito a seguir é a expressão do método de redução de dimensionalidade no cálculo do equilíbrio de fases desenvolvido neste trabalho.

Um algoritmo semelhante pode ser desenvolvido se, ao invés de se especificar a temperatura, especifica-se a pressão e fornece-se uma estimativa inicial para a temperatura.

ALGORITMO 2

1ª Etapa: Montar e diagonalizar a matriz de interação binária \mathbf{C} ;

2ª Etapa: Construir a matriz reduzida $\mathbf{C}^* = \sum_{j=1}^r \lambda_j v_j v_j^t$, assumindo que os autovalores sejam ordenados de tal forma que $|\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq \dots \geq |\lambda_N|$ e que $|\lambda_i| \leq \varepsilon$, $i = r + 1, \dots, N$, onde ε é uma tolerância;

3ª Etapa: Escrever o parâmetro de redução \mathbf{q}^L , $k = 1, \dots, r$ e b_m , que são dados por uma estimativa inicial;

4ª Etapa: Fornecer estimativa inicial para a pressão, gerando o vetor de incógnitas $\boldsymbol{\xi}$, que é o vetor \mathbf{q}^L concatenado com o covolume b_m e a pressão;

5ª Etapa: Calcular em função de \mathbf{q}^L os valores de a_m e ψ_i na forma reduzida;

6ª Etapa: Calcular os parâmetros de mistura dados em função do parâmetro de redução \mathbf{Q}^L . Estes parâmetros são A_m e B_m ;

7ª Etapa: Calcular as raízes da equação cúbica, escolhendo a menor raiz (uma vez que a fase incipiente é a fase líquida, cálculo de ponto de orvalho);

8ª Etapa: Calcular os coeficientes de fugacidade da fase líquida em função das coordenadas reduzidas;

9ª Etapa: Calcular os coeficientes de fugacidade da fase vapor, via abordagem tradicional (sem coordenadas reduzidas), apresentada no Capítulo 4;

10ª Etapa: Re-estimar a composição da fase líquida;

11ª Etapa: Calcular o erro das equações de equilíbrio;

12ª Etapa: Iterar via método Newton-Raphson multivariável para obter uma estimativa melhor para o parâmetro \mathbf{q}^L e para pressão, de maneira que a norma da diferença entre dois valores de \mathbf{q}^L consecutivos seja menor do que uma tolerância especificada.

DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DO ALGORITMO 2

1ª Etapa: Para montar a matriz \mathbf{C} , cujas entradas são dadas por $1 - c_{ij}$, basta observar os valores c_{ij} tabelados para cada mistura. Nos exemplos de misturas que serão utilizadas neste

livro, observa-se que a interação dada é da primeira componente C_1 com todas as componentes da mistura, ou seja, c_{C_1-j} com $j = 1, \dots, N$. Então, a matriz \mathbf{C} terá apenas a primeira linha e primeira coluna diferentes de zero. As demais entradas são zero por não haver interação entre as componentes. Ou seja, para uma mistura de 3 componentes C_1 , C_2 e C_3 , por exemplo, tem-se

$$\begin{pmatrix} 1 - c_{11} & 1 - c_{12} & 1 - c_{13} \\ 1 - c_{21} & 0 & 0 \\ 1 - c_{31} & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

2ª Etapa: Obtém-se a decomposição espectral de \mathbf{C}^* ,

$$\mathbf{C}^* = \sum_{j=1}^r \lambda_j \mathbf{v}_j \mathbf{v}_j^t,$$

com os \mathbf{v}_j 's ortonormais, onde se assume a seguinte ordenação dos autovalores $|\lambda_1| \geq \dots \geq |\lambda_r|$.

Assim, tem-se que os elementos da matriz \mathbf{C} são aproximados pelos correspondentes elementos da matriz \mathbf{C}^* , *i.e.*

$$(1 - c_{ij}) \approx \sum_{k=1}^r \lambda_k v_{ik} v_{jk}; \text{ com } i, j = 1, \dots, N.$$

Pela Equação 2.4.16a tem-se que

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - c_{ij}) \approx \sqrt{a_i a_j} \sum_{k=1}^r \lambda_k v_{ik} v_{jk} = \sum_{k=1}^r \lambda_k \sqrt{a_i} v_{ik} \sqrt{a_j} v_{jk} = \sum_{k=1}^r \lambda_k m_{ik} m_{jk},$$

na qual o termo a_i é dado pela Equação 2.4.16c, λ_k é o k -ésimo autovalor não nulo da matriz \mathbf{C}^* e $m_{ik} = \sqrt{a_i} v_{ik}$, com $k = 1, \dots, r$, e $i, j = 1, \dots, N$. Define-se o vetor \mathbf{m}_k por suas entradas $\mathbf{m}_k(i) = \sqrt{a_i} v_k(i)$.

3ª Etapa: Com os autovetores associados aos autovalores não nulos de \mathbf{C}^* , pode-se escrever os parâmetros de redução definidos por

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^N m_{ki} x_i; \text{ quando } k = 1, \dots, r, \quad b_m = \sum_{i=1}^N b_{c_i} z_i.$$

onde x_i é a fração molar do composto i na fase líquida. Nota-se que o parâmetro b_m é equivalente ao da Equação 2.4.16a que também foi utilizada para calcular o coeficiente de fugacidade da fase vapor, apenas \mathbf{q}^L , com $k = 1, \dots, r$, sofre efetivamente redução. Assim o vetor de parâmetros de redução é dado por

$$\boldsymbol{\xi} = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_r, b_m)^t.$$

Embora com o cálculo dos autovetores de \mathbf{C}^* associados aos autovalores não nulos, \mathbf{v}_k , os vetores \mathbf{m}_k sejam agora conhecidos, as composições x_i para a fase líquida não o são. Assim, para calcular o vetor de parâmetros de redução \mathbf{q}^L utiliza-se um método iterativo a partir de uma estimativa inicial. Tomando-se o conjunto dos vetores \mathbf{m}_k , com $k = 1, \dots, r$, a estimativa inicial para o parâmetro de redução \mathbf{q}^L é calculado pela média entre o vetor mínimo e o vetor máximo obtidos desse conjunto de vetores, ou seja,

$$\mathbf{q}_k^m = \min_{i=1, \dots, N} m_{ki}; \quad \mathbf{q}_k^M = \max_{i=1, \dots, N} m_{ki}, \quad \mathbf{q}_k^{in} = \frac{(\mathbf{q}_k^m + \mathbf{q}_k^M)}{2}.$$

Assim, tem-se

$$m_{ki} \in [\mathbf{q}_k^m, \mathbf{q}_k^M], \forall k \text{ com } k = 1, \dots, r, i = 1, \dots, N.$$

No intervalo $[\mathbf{q}_k^m, \mathbf{q}_k^M]$ estão os possíveis valores que a componente k do vetor \mathbf{q}^L , \mathbf{q}_k^L com $k = 1, \dots, r$, pode assumir. A estimativa inicial de b_m é obtida com a composição global conhecida $b_m = \sum_{i=1}^N b_{c_i} z_i$.

4ª Etapa: As variáveis do problema são o vetor \mathbf{q} , a pressão (ou a temperatura). Pode-se assim especificar um valor para a temperatura T e dar uma estimativa inicial para a pressão P (ou especificar um valor para pressão P e fornecer uma estimativa inicial para a temperatura T).

Como o foco neste trabalho é o cálculo de pontos de orvalho, faz-se, para a fase vapor, $\mathbf{y} = \mathbf{z}$ e para a fase líquida têm-se \mathbf{x} como incógnitas, mas calculados a posteriori, após a convergência do problema nas coordenadas reduzidas \mathbf{q} .

As N equações de equilíbrio (igualdade de fugacidade) foram substituídas por apenas $r + 1$ equações. Concatenando o vetor de parâmetros de redução \mathbf{q} com uma estimativa inicial para a temperatura (pressão), têm-se agora $r + 2$ equações com $r + 3$ variáveis no sistema não linear, isto é, as $r + 1$ variáveis reduzidas para a fase incipiente, \mathbf{q} , e a pressão (ou temperatura), o restante são as especificações. Assim, o vetor de variáveis independentes é

$$\boldsymbol{\xi} = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_r, b_m, P)^t.$$

É dada uma estimativa inicial para o vetor $\boldsymbol{\xi}$ e através do método de Newton-Raphson-multivariável (NRM) uma nova aproximação é calculada para este vetor (como será visto mais adiante). Aqui, é utilizada uma especificação para a temperatura T e uma estimativa inicial é dada para a pressão P .

5ª Etapa: Como $a_m = \mathbf{z}(\sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t) \bullet \mathbf{C}\mathbf{z}$ e \mathbf{C} é aproximada por $\mathbf{C}^* = \sum_{j=1}^r \lambda_j \mathbf{v}_j \mathbf{v}_j^t$, obtém-se a seguinte aproximação de a_m ,

$$a_m(\mathbf{q}) = \sum_{k=1}^r \lambda_k (\mathbf{q}_k)^2 \quad (\text{pela Equação ?? } \mathbf{q}_k = (\sqrt{\mathbf{a}} \bullet \mathbf{v}_k)^t \mathbf{z} = \mathbf{m}_k^t \mathbf{z}).$$

e

$$\psi(\mathbf{m}) = \sum_{k=1}^r \lambda_k \mathbf{m}_k \mathbf{q}_k.$$

De acordo com Nichita (2008), a_m e ψ_i são funções apenas dos parâmetros de redução (e não das composições da mistura), b_m é um parâmetro de redução de si mesmo e o fator de compressibilidade depende da pressão e da temperatura dadas nos parâmetros de redução, $Z = Z[A(\mathbf{q}), B(\mathbf{q})] = Z(\mathbf{q})$.

6ª Etapa: Com o parâmetro a_m calculado em função do parâmetro de redução \mathbf{q} , a pressão P e a temperatura T , pode-se obter os parâmetros A_m e B_m na forma reduzida, dados pela Equação 2.4.18.

7ª Etapa: Com o parâmetro $A_m(\mathbf{m})$ na forma reduzida e B_m , pode se obter as raízes Z da Equação 2.4.19. Como neste caso a redução é aplicada para a fase líquida, toma-se a raiz de menor valor dentre as raízes reais obtidas.

8ª Etapa: Com a Equação 6.3.3, $A_m(\mathbf{q})$, B_m e a raiz $Z_m(\mathbf{q})$ da Equação 2.4.19, pode-se obter uma expressão semelhante à Equação 4.3.12, só que com os parâmetros reduzidos

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{f_i}{P x_i} \right) (\mathbf{q}) &= \frac{B_i}{B_m} (Z_m(\mathbf{q}) - 1) - \ln(Z_m(\mathbf{q}) - B_m) \\ &+ \frac{1}{2,282 B_m} \left(\frac{B_i}{B_m} A_m(\mathbf{q}) - 2 \frac{\psi_i(\mathbf{q})}{a_m(\mathbf{q})} \right) \ln \left(\frac{Z_m(\mathbf{q}) + 2,414 B_m}{Z_m(\mathbf{m}) - 0,414 B_m} \right). \end{aligned} \quad (6.3.5)$$

Então, com a temperatura T especificada e uma estimativa inicial para a pressão P pode-se calcular os coeficientes de fugacidade para a fase líquida com a Equação 6.3.5, já que a composição da fase vapor é conhecida ($\mathbf{y} = \mathbf{z}$). De maneira análoga, caso escolha-se a composição da fase líquida $\mathbf{x} = \mathbf{z}$ aplica-se o método de redução para a fase vapor.

9ª Etapa: Calculam-se os coeficientes de fugacidade da fase vapor via abordagem tradicional com a Equação 4.3.12, sem redução. A temperatura especificada T e a estimativa inicial para a pressão P são as mesmas utilizadas para a fase líquida.

10ª Etapa: Após a obtenção dos coeficientes de fugacidade para a fase líquida via técnica de redução, ou seja, calculados pela Equação 6.3.5 e pelos coeficientes de fugacidade da fase vapor gerados pela abordagem tradicional (sem redução, via Equação 4.3.12), uma nova estimativa para as composições da fase líquida é obtida pelo critério de isofugacidades (a composição global é idêntica à composição do vapor, $\mathbf{z} = \mathbf{y}$):

$$x_i = y_i \frac{\varphi_i^V}{\varphi_i^L(\mathbf{q})}. \quad (6.3.6)$$

Como é visto a seguir, quando variáveis reduzidas são utilizadas, é possível calcular os pontos de saturação, resolvendo um conjunto reduzido de apenas $r + 2$ equações. Pretende-se com isto calcular o erro para os pontos de saturação, visto que os valores de \mathbf{q} e da pressão (temperatura) foram dados por uma estimativa inicial e não se sabe a qualidade desta estimativa em função dos resultados para os coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor.

11ª Etapa: As equações de erro para os pontos de saturação são dadas pelo sistema

$$\begin{cases} \mathcal{E}_k = \mathbf{q}_k^L - (\sum_{i=1}^N m_{ki} x_i) = 0, \text{ com } k = 1, \dots, r, \\ \mathcal{E}_{r+1} = b_m - \sum_{i=1}^N b_{ci} x_i = 0, \\ \mathcal{E}_{r+2} = (\sum_{i=1}^N x_i) - 1 = 0. \end{cases} \quad (6.3.7)$$

Esse sistema é resolvido computacionalmente, via método NRM, de maneira que o erro seja o mais próximo possível de zero.

No sistema dado pela Equação 6.3.7 deseja-se que, após obter-se via NRM um valor aproximado para \mathbf{q}_k com $k = 1, \dots, r+1$ e um novo valor para a pressão, a diferença entre estes valores de \mathbf{q}_k e os valores de $\mathbf{q}_k = \sum_{i=1}^N m_{ki} x_i$, calculados com os valores x_i agora conhecidos, seja aproximadamente zero. Para a última equação tem-se que a soma das frações molares (composição) dos N compostos da mistura deve ser próxima de um.

12ª Etapa: Para aplicar o método de NRM, calcula-se a matriz jacobiana para o sistema obtido

da Equação 6.3.7. Os elementos da matriz Jacobiana são

$$J_e = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{E}_1}{\partial q_1} & \cdots & \frac{\partial \mathcal{E}_1}{\partial m_{r+1}} & \frac{\partial \mathcal{E}_1}{\partial P} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial \mathcal{E}_{r+1}}{\partial m_1} & \cdots & \frac{\partial \mathcal{E}_{r+1}}{\partial m_{r+1}} & \frac{\partial \mathcal{E}_{r+1}}{\partial P} \\ \frac{\partial \mathcal{E}_{r+2}}{\partial m_1} & \cdots & \frac{\partial \mathcal{E}_{r+2}}{\partial m_{r+1}} & \frac{\partial \mathcal{E}_{r+2}}{\partial P} \end{pmatrix}.$$

Essa matriz é quadrada de ordem $r + 2$. Outra possibilidade para obter a matriz jacobiana é calcular as derivadas por diferenças finitas cuja implementação é computacionalmente mais fácil (embora com custo computacional maior). Neste trabalho, emprega-se o cálculo da matriz jacobiana por diferenças finitas. Seja o sistema formado pela Equação 6.3.7. Pelo método de NRM deseja-se encontrar um valor aproximado para $\xi = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_r, b_m, P)^t$, que inicialmente é dado por uma estimativa inicial, tal que o sistema

$$\begin{cases} \mathcal{E}_1(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_r, b_m, P) = 0 \\ \mathcal{E}_2(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_r, b_m, P) = 0 \\ \vdots \\ \mathcal{E}_{r+1}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_r, b_m, P) = 0 \\ \mathcal{E}_{r+2}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_r, b_m, P) = 0 \end{cases} \quad (6.3.8)$$

é satisfeito aproximadamente. A aproximação de Taylor no caso de funções a várias variáveis é

$$\mathcal{E}(\xi) = \mathcal{E}(\xi^k) + J_e(\xi^k)(\xi - \xi^k) + \mathbf{E}, \quad (6.3.9)$$

sendo \mathbf{E} o erro cometido, cuja forma não explicita-se, é um vetor que representa o erro da aproximação linear e $J_e(\xi^k)$ é a derivada de uma função vetorial com variável vetorial. Esta derivada por ser representada por uma matriz que contém as derivadas parciais de primeira ordem de todas as componentes da função $\mathcal{E}(\xi)$, a matriz jacobiana de $\mathcal{E}(\xi)$.

Para estabelecer o método iterativo, a aproximação da solução da equação na iteração $k + 1$ dada por ξ^{k+1} será definida pelo vetor que anula a parte linear da Equação 6.3.9, isto é, o vetor ξ^{k+1} é tal que

$$\mathcal{E}(\xi^k) + J_e(\xi^k)(\xi^{k+1} - \xi^k) = 0. \quad (6.3.10)$$

Pré-multiplicando a Equação 6.3.10 pela inversa da matriz jacobiana, tem-se

$$\xi^{k+1} = \xi^k - J_e^{-1}(\xi^k)\mathcal{E}(\xi^k). \quad (6.3.11)$$

Como a inversão de matrizes é uma operação cara, pode-se trabalhar com a Equação 6.3.10 encontrando a aproximação da iteração $k + 1$ resolvendo um sistema linear para calcular $\Delta\xi^k = \xi^{k+1} - \xi^k$

$$J_e(\xi^k)\Delta\xi^k = -\mathcal{E}(\xi^k). \quad (6.3.12)$$

Desta forma, a nova aproximação será

$$\xi^{k+1} = \xi^k + \Delta\xi^k. \quad (6.3.13)$$

É por vezes conveniente introduzir um parâmetro do passo, η , e definir a nova aproximação por

$$\xi^{k+1} = \xi^k + \eta^k \Delta\xi^k. \quad (6.3.14)$$

Quando o parâmetro é um, $\eta^k = 1$, obtém-se novamente a Equação 6.3.13. Assim, dada uma estimativa inicial ξ^0 para a solução da Equação 6.3.8, pode-se encontrar uma nova solução aproximada para a Equação 6.3.8 usando a Equação 6.3.12, para o cálculo de $\Delta\xi^k$, e a Equação 6.3.13

para o cálculo de ξ^{k+1} . Aqui é utilizada uma estimativa inicial como a descrita nas 6^a e 7^a etapas do método de redução. Esse novo valor fornece, para uma temperatura especificada e uma estimativa de pressão, um valor convergido para a pressão (e naturalmente, para as coordenadas reduzidas). Para cada temperatura especificada obtém-se uma pressão de equilíbrio (após a convergência do método). Um tempo de processamento será calculado com a finalidade de comparar o método utilizado (com redução de dimensionalidade para a fase líquida) com um método clássico, onde os coeficientes de fugacidade para ambas as fases são calculados sem redução de dimensionalidade, utilizando a Equação 4.3.12.

Capítulo 7

Distância proveniente da energia

7.1 Introdução

Neste capítulo introduz-se a noção de norma e distância no conjunto das matrizes $N \times N$ provenientes de uma medida das forças atrativas obtidas pelo parâmetro de energia.

Pela nova abordagem, proposta por [2], a aproximação da matriz de interação binária tem como foco o parâmetro de energia a_m em vez da matriz, *per si*. Como a matriz de interação binária afeta somente o parâmetro de energia (e suas derivadas), o erro é definido pela diferença entre o parâmetro de energia original e aquele aproximado e aplica-se técnicas de minimização a esse erro.

Essas técnicas de aproximação em questão inserem-se no contexto das chamadas “aproximações de baixo posto”. Em inglês, conhecidas pelas primeiras letras das palavras *low rank approximations*, ou LRA. Para o caso da aproximação da matriz de parâmetros de interação binária, baseada na obtenção da decomposição em valores singulares, já mencionado, seleciona-se uma matriz de posto reduzido r construída focando nos r maiores valores singulares, a qual minimiza a norma de Frobenius (que, em particular, não apresenta ponderação) da diferença entre a matriz original e a aproximada, como é garantido pelo Teorema de Eckart-Young-Mirsk, veja [3]. Por outro lado, a minimização do erro do parâmetro de energia da equação de estado implica em uma “aproximação de baixo posto ponderada” (em inglês “weighted low rank approximation”, WLRA, [17]), uma vez que os parâmetros de energia das substâncias puras e a composição da fase agem como ponderadores na medição da distância entre a matriz e sua aproximação.

7.2 Resíduo de aproximação

Em geral denota-se a_F o parâmetro de energia na fase incipiente F . Assim, quando a fase incipiente é o vapor, denota-se o parâmetro de energia para a fase vapor por a_V , e quando $F = L$, o parâmetro de energia para a fase líquida é a_L .

Pela Equação 2.4.17a introduz-se a função

$$a_F(\mathbf{R}) = \mathbf{z}^t(\sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t \bullet \mathbf{R})\mathbf{z},$$

onde \mathbf{R} é uma matriz $N \times N$ qualquer, e $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_N)^t$ é o vetor das frações molares dos componentes. Seja também $e(\mathbf{R})$ o resíduo da aproximação, (adaptada de [2])

$$\begin{aligned} e(\mathbf{R}) = a_F(\mathbf{C}) - a_F(\mathbf{R}) &= \mathbf{z}^t(\sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t \bullet \mathbf{C})\mathbf{z} - \mathbf{z}^t(\sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t \bullet \mathbf{R})\mathbf{z} \\ &= \mathbf{z}^t(\sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t \bullet (\mathbf{C} - \mathbf{R}))\mathbf{z} = \mathbf{z}^t(\bar{\mathbf{A}} \bullet \mathbf{D})\mathbf{z}, \end{aligned}$$

onde $\bar{\mathbf{A}} = \sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t$ e $\mathbf{D} = \mathbf{C} - \mathbf{R}$. Seja ainda $\bar{\mathbf{d}} = \text{vec}(\mathbf{D})$ e $\bar{\mathbf{z}} = \text{vec}(\mathbf{z}\mathbf{z}^t)$. O resíduo da aproximação pode ser reescrito na forma (adaptada de [2])

$$\begin{aligned} e(\mathbf{R}) &= \mathbf{z}^t(\bar{\mathbf{A}} \bullet \mathbf{D})\mathbf{z} = \mathbb{1}^t \text{vec}((\mathbf{z}\mathbf{z}^t) \bullet (\bar{\mathbf{A}} \bullet \mathbf{D})) \\ &= \mathbb{1}^t (\text{vec}(\mathbf{z}\mathbf{z}^t) \bullet \text{vec}(\bar{\mathbf{A}}) \bullet \text{vec}(\mathbf{D})) = \mathbb{1}^t (\bar{\mathbf{z}} \bullet \bar{\mathbf{a}} \bullet \bar{\mathbf{d}}), \end{aligned}$$

onde a segunda igualdade é consequência do item 4 da proposição 3.1, a terceira é consequência do item 1 da mesma proposição aplicada duas vezes e a última é das definições de $\bar{\mathbf{z}}$ e $\bar{\mathbf{d}}$ dadas anteriormente, sendo ainda $\bar{\mathbf{a}} = \text{vec}(\bar{\mathbf{A}})$.

Nota-se que,

$$e(\mathbf{R}) = \mathbb{1}^t (\bar{\mathbf{z}} \bullet \bar{\mathbf{a}} \bullet \bar{\mathbf{d}}) = \langle \mathbb{1}, \bar{\mathbf{z}} \bullet \bar{\mathbf{a}} \bullet \bar{\mathbf{d}} \rangle = \langle \bar{\mathbf{z}} \bullet \bar{\mathbf{a}}, \bar{\mathbf{d}} \rangle = \bar{\mathbf{d}}^t (\bar{\mathbf{z}} \bullet \bar{\mathbf{a}}) \quad (7.2.1)$$

onde as segundas e última igualdades é da definição do produto interno, e a terceira é pelo item 5 da referida proposição e, como e é um escalar, transpondo-se obtém-se $e = (\bar{\mathbf{z}} \bullet \bar{\mathbf{a}})^t \bullet \bar{\mathbf{d}}$. Assim, (adaptada de [2])

$$e^2(\mathbf{R}) = \bar{\mathbf{d}}^t (\bar{\mathbf{z}} \bullet \bar{\mathbf{a}}) (\bar{\mathbf{z}} \bullet \bar{\mathbf{a}})^t \bar{\mathbf{d}} = \bar{\mathbf{d}}^t ((\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t) \bullet (\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t)) \bar{\mathbf{d}}, \quad (7.2.2)$$

onde a segunda igualdade vem do item 6 da proposição 3.1.

7.3 Resíduo de aproximação total

A Equação 7.2.2 mostra que o quadrado do resíduo da aproximação, $e^2(\mathbf{R})$, varia de acordo com a composição, representada pelo vetor $\bar{\mathbf{z}} = \text{vec}(\mathbf{z}\mathbf{z}^t)$, e com a temperatura (ou com a pressão), através do parâmetro de energia, representado pelo vetor $\bar{\mathbf{a}} = \text{vec}(\bar{\mathbf{A}}) = \text{vec}(\sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t)$.

Para obter uma expressão que represente uma medida da distância entre a matriz \mathbf{C} e, por exemplo, uma matriz genérica de posto r , \mathbf{R} , que não dependa da composição nem da temperatura (ou da pressão), é computada uma média de $e^2(\mathbf{R})$ — por meio de integrais — entre todas as composições possíveis e entre todos os valores da temperatura (ou pressão). É isso que é feito nesta seção. Inicialmente são apresentados o espaço composicional e o espaço dos parâmetros de energia e em seguida é representada a média e se define a distância. Por fim se apresenta a estrutura da matriz do produto interno.

7.3.1 Espaço composicional — Simplexos

Denota-se por S_{N-1} o espaço $(N-1)$ -dimensional das composições, que é dado por

$$S_{N-1} = \left\{ \mathbf{z} \in [0, 1]^N \mid \sum_{i=1}^N z_i = 1 \right\}.$$

Este conjunto é um exemplo de um $(N-1)$ simplexo. Assumindo-se $N=2$ e $N=3$ tem-se, respectivamente, $S_1 = \{z \in [0, 1]^2 \mid z_1 + z_2 = 1\}$, que é chamado conjunto 1-simplexo, e $S_2 = \{z \in [0, 1]^3 \mid z_1 + z_2 + z_3 = 1\}$, chamado conjunto 2-simplexo, representados na Figura ??.

7.3.2 Espaço dos parâmetros de energia

O vetor parâmetro de energia $\mathbf{a} = \mathbf{a}(T) = (a_1(T), \dots, a_N(T))^t$, denota no espaço n -dimensional os possíveis valores de parâmetros de energia de cada substância e em cada temperatura (é uma função da temperatura). Assim, o espaço dos parâmetros de energia é $S_{\mathbf{a}} = \{\mathbf{a}(T) \in \mathbb{R}^N, \text{ para todo } T_1 \leq T \leq \text{Im}(\mathbf{a})\}$.

Uma ilustração de $S_{\mathbf{a}}$, quando $N=3$, é dada na Figura ??.

7.3.3 Média do resíduo

Pode-se calcular a integral do erro quadrático, de acordo com o processo de equilíbrio termodinâmico, a ser analisado (se varia ou não com a temperatura).

A aproximação ótima da matriz \mathbf{C} é obtida pela minimização do total do quadrado do resíduo de aproximação, e^2 , dado pela Equação 7.2.2 para todos os valores possíveis de parâmetros de energia e todos os possíveis valores da composição, \mathbf{z} . Isto é, define-se o erro total ϵ , por (adaptada de [2])

$$\epsilon(\mathbf{R}) = \int_{S_a} \int_{S_{N-1}} e^2(\mathbf{R}) dz d\mathbf{a}.$$

Assim, o erro total de aproximação, $\epsilon(\mathbf{R})$, é obtido pela média do total dos erros quadráticos de aproximação $e^2(\mathbf{R})$ para todo o espaço composicional, S_{N-1} , e todo o espaço do parâmetro de energia, S_a , conforme é detalhado em seguida.

Como $\bar{\mathbf{d}}$, Equação 7.2.2, não depende de \mathbf{z} nem de \mathbf{a} e nem \mathbf{z} nem \mathbf{a} dependem um do outro, pode-se escrever a equação do erro, em função de uma matriz arbitrária \mathbf{R} , como (adaptada de [2])

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{R}) &= \int_{S_a} \int_{S_{N-1}} \bar{\mathbf{d}}^t ((\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t) \bullet (\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t)) \bar{\mathbf{d}} dz d\mathbf{a} \\ &= \bar{\mathbf{d}}^t \left[\int_{S_a} \left(\int_{S_{N-1}} (\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t) dz \right) \bullet (\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t) d\mathbf{a} \right] \bar{\mathbf{d}} \\ &= \bar{\mathbf{d}}^t \left(\left(\int_{S_{N-1}} (\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t) dz \right) \bullet \left(\int_{S_a} (\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t) d\mathbf{a} \right) \right) \bar{\mathbf{d}} = \bar{\mathbf{d}}^t (\Psi \bullet \mathbf{J}) \bar{\mathbf{d}} \end{aligned} \quad (7.3.3)$$

onde, recorda-se, e define-se $\bar{\mathbf{d}} = \text{vec}(\mathbf{D}) = \text{vec}(\mathbf{C} - \mathbf{R})$,

$$\Psi = \int_{S_{N-1}} \bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t dz \text{ e } \mathbf{J} = \int_{S_a} \bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t d\mathbf{a}. \quad (7.3.4)$$

Como o parâmetro de energia está em função da temperatura, usando a parametrização de S_a tem-se que

$$\mathbf{J} = \int_{S_a} \bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t d\mathbf{a} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t \left\| \frac{d\mathbf{a}}{dT} \right\| dT, \quad (7.3.5)$$

onde T_1 e T_2 indicam o intervalo de temperatura, como exemplificado na Figura ??.

7.3.4 Distância da energia

A Equação 7.3.3 sugere a definição de um produto interno ponderado no espaço das matrizes. Seja \mathbf{X} e \mathbf{Y} duas matrizes $N \times N$. Seja ainda $\mathbf{W} = \Psi \bullet \mathbf{J}$, uma matriz $N^2 \times N^2$, onde Ψ e \mathbf{J} são definidas na Equação 7.3.4. Então define-se um produto interno motivado pela energia (forças atrativas) em $\mathcal{M}(N, N)$ por:

$$\langle \mathbf{X}, \mathbf{Y} \rangle_E = \langle \text{vec}(\mathbf{X}), \text{vec}(\mathbf{Y}) \rangle_W = \text{vec}(\mathbf{X})^t \mathbf{W} \text{vec}(\mathbf{Y}).$$

Como apresentado no Capítulo ??, dado um produto interno é possível definir-se uma norma e em seguida uma distância. Assim, define-se a norma

$$\|\mathbf{X}\|_E = (\langle \text{vec}(\mathbf{X}), \text{vec}(\mathbf{X}) \rangle_W)^{1/2}, \quad (7.3.6)$$

e a distância

$$d_E(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = \|\mathbf{X} - \mathbf{Y}\|_E.$$

Portanto, dada a matriz de interação binária, \mathbf{C} , e uma matriz genérica (possivelmente de posto r), \mathbf{R} , pode-se calcular a distância entre as matrizes usando d_E ,

$$d_E(\mathbf{C}, \mathbf{R}) = \|\mathbf{C} - \mathbf{R}\|_E = \langle \mathbf{C} - \mathbf{R}, \mathbf{C} - \mathbf{R} \rangle_E^{1/2},$$

e, usando as definições, pode-se obter uma expressão mais detalhada desta distância (ao quadrado, por simplicidade), lembrando-se que $\mathbf{D} = \mathbf{C} - \mathbf{R}$

$$(d_E(\mathbf{C}, \mathbf{R}))^2 = \langle \mathbf{D}, \mathbf{D} \rangle_E = \text{vec}(\mathbf{D})^t \mathbf{W} \text{vec}(\mathbf{D}) = \bar{\mathbf{d}}^t (\boldsymbol{\Psi} \bullet \mathbf{J}) \bar{\mathbf{d}},$$

onde $\boldsymbol{\Psi}$ e \mathbf{J} são dadas na Equação 7.3.4, isto é, $\epsilon(\mathbf{R})$, na Equação 7.3.3, nada mais é do que o quadrado da distância entre \mathbf{C} e \mathbf{R} , considerando a distância d_E , ou seja, $\epsilon(\mathbf{R}) = (d_E(\mathbf{C}, \mathbf{R}))^2$.

É a minimização desta distância entre as matrizes de posto r , para uma \mathbf{C} dada, que é central na redução da dimensionalidade pretendida, como é visto nos capítulos subsequentes.

7.4 Estrutura da matriz do produto interno

7.4.1 Estrutura da matriz da composição

É conveniente observar a estrutura de cada entrada do produto $\bar{\mathbf{z}}\mathbf{z}^t$ presente na definição de $\boldsymbol{\Psi}$, por causa das simetrias presentes, como é esmiuçado a partir de agora. Como

$$\mathbf{z}\mathbf{z}^t = \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \vdots \\ z_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 & z_2 & \dots & z_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_1 z_1 & z_1 z_2 & \dots & z_1 z_N \\ z_2 z_1 & z_2 z_2 & \dots & z_2 z_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ z_N z_1 & z_N z_2 & \dots & z_N z_N \end{pmatrix}$$

a matriz $\mathbf{z}\mathbf{z}^t$ tem dimensão $N \times N$, e $\bar{\mathbf{z}} = \text{vec}(\mathbf{z}\mathbf{z}^t)$ é um vetor com N^2 entradas. Esquematicamente, $\bar{\mathbf{z}}$ é dado por,

$$\bar{\mathbf{z}}^t = (z_1 z_1 \ z_2 z_1 \ \dots \ z_N z_1 \ z_1 z_2 \ z_2 z_2 \ \dots \ z_N z_2 \ \dots \ z_1 z_N \ z_2 z_N \ \dots \ z_N z_N.) \quad (7.4.7)$$

Observando-se o vetor $\bar{\mathbf{z}}$, pode-se concluir que

$$\bar{z}_k = \begin{cases} z_k z_1, & \text{se } 1 \leq k \leq N \\ z_{k-N} z_2, & \text{se } N+1 \leq k \leq 2N \\ \vdots & \vdots \\ z_{k-(N^2-N)}, z_N & \text{se } (N-1)(N+1) \leq k \leq N^2 \end{cases},$$

(veja Figura ??). Ou seja, dado $k = 1, \dots, N^2$, existe um único $j = 1, \dots, N$ que corresponde à coluna de $\mathbf{z}\mathbf{z}^t$ donde \bar{z}_k provém, tal que $1 + (j-1)N \leq k \leq jN$ e na coluna, a posição é $k - (j-1)N$. Assim, $\bar{z}_k = z_{k-(j-1)N} z_j$. Essa é a mesma estrutura que já surgiu no Capítulo anterior associado à transformação de uma matriz $M \times N$ em um vetor MN através do operador vec , e vice-versa.

A estrutura geométrica está esquematizada na Figura ??.

Utilizando a notação estabelecida no capítulo anterior, pode-se verificar que o segmento (coluna) a que pertence o índice k é dado por $i(k) = q(k-1, N) + 1$. Dentro do segmento (linha)

pode-se adotar uma numeração local, variando de 1 a N , que para k é $r(k-1, N) + 1$. Assim, o elemento \bar{z}_k é dado pelo produto de dois valores de z , um referente ao segmento ao qual i pertence, $z_{q(k-1, N)+1}$, e outro referente à posição dentro do segmento, $z_{r(k-1, N)+1}$. Isto é,

$$\bar{z}_k = z_{q(k-1, N)+1} z_{r(k-1, N)+1}.$$

Agora $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t = \text{vec}(\mathbf{z}\mathbf{z}^t)\text{vec}(\mathbf{z}\mathbf{z}^t)^t$, onde $\bar{\mathbf{z}}$ é dada pela Equação 7.4.7, donde $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$ é uma matriz $N^2 \times N^2$ com a seguinte estrutura,

[illegible]

ou ainda, em blocos de tamanho $N \times N$, de estrutura simples,

$$\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t = \begin{pmatrix} (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_1z_1 & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_1z_2 & \dots & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_1z_N \\ (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_2z_1 & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_2z_2 & \dots & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_2z_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_Nz_1 & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_Nz_2 & \dots & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_Nz_N \end{pmatrix}. \quad (7.4.8)$$

Observa-se que a matriz $\mathbf{z}\mathbf{z}^t$ aparece nos N^2 blocos da matriz $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$, veja Equação 7.4.8. Seja

$$\mathbf{B}_{ij} = (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_iz_j = \begin{pmatrix} z_1z_1z_iz_j & z_1z_2z_iz_j & \dots & z_1z_Nz_iz_j \\ z_2z_1z_iz_j & z_2z_2z_iz_j & \dots & z_2z_Nz_iz_j \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ z_Nz_1z_iz_j & z_Nz_2z_iz_j & \dots & z_Nz_Nz_iz_j \end{pmatrix},$$

então, pode-se escrever

$$\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t = \begin{pmatrix} \mathbf{B}_{11} & \mathbf{B}_{12} & \dots & \mathbf{B}_{1N} \\ \mathbf{B}_{21} & \mathbf{B}_{22} & \dots & \mathbf{B}_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{B}_{N1} & \mathbf{B}_{N2} & \dots & \mathbf{B}_{NN} \end{pmatrix},$$

onde cada bloco tem dimensão $N \times N$.

Pela Tabela 3.1, pode-se facilmente obter a posição de uma determinada entrada da matriz $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$, *i.e.*, o elemento $(\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t)_{ij} = \bar{z}_i\bar{z}_j$ também pode ser determinado de maneira análoga à que foi feita para as entradas de $\bar{\mathbf{z}}$. Assim, é possível saber em qual bloco \mathbf{B}_{ij} e em que posição dentro desse bloco está esse elemento da matriz.

7.4.2 Média da matriz da composição

Conhecendo-se agora a estrutura de $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$, haverá grande redução de trabalho ao se calcular Ψ da Equação 7.3.4, pois, observa-se que $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$ é uma matriz simétrica com inúmeras outras simetrias na sua triangular superior ou inferior.

A matriz Ψ é dada por

$$\Psi = \int_{S_{N-1}} \bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t d\mathbf{z}, \quad (7.4.9)$$

onde a região de integração pode ser escrita explicitamente através de uma integral iterada,

$$\Psi = \int_{z_1=0}^1 \int_{z_2=0}^{1-z_1} \dots \int_{z_{N-1}=0}^{1-z_1-\dots-z_{N-2}} \bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t d_{N-1} \dots dz_2 dz_1,$$

com o valor $z_N = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} z_i$ substituído em $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$.

Esta integral deve ser calculada apenas para entradas diferentes entre si na matriz, visto que algumas se repetem. Como cada bloco tem dimensão $N \times N$, tem-se $N^2 \times N^2$ integrais a serem resolvidas. Considerando que são N^2 entradas na diagonal, tem-se $(N^2 \times N^2 - N^2)/2 + N^2 = N^2(N^2 + 1)/2$ integrais a serem resolvidas, devido à redução permitida pela simetria da matriz. Pode-se ainda observar que, pela estrutura da matriz, maior redução no número de cálculos é possível. Isso pode ser melhor compreendido através de exemplos para a matriz Ψ , quando N é de baixo valor.

Exemplo 7.1. *Cálculo de Ψ quando $N = 2$.*

Pelas definições,

$$\begin{aligned} \mathbf{z}\mathbf{z}^t &= \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 & z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_1 z_1 & z_1 z_2 \\ z_2 z_1 & z_2 z_2 \end{pmatrix}, \\ \bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t &= \begin{pmatrix} (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)_{11} & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)_{12} \\ (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)_{21} & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)_{22} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} z_1 z_1 z_1 z_1 & z_1 z_2 z_1 z_1 & z_1 z_1 z_1 z_2 & z_1 z_2 z_1 z_2 \\ z_2 z_1 z_1 z_1 & z_2 z_2 z_1 z_1 & z_2 z_1 z_1 z_2 & z_2 z_2 z_1 z_2 \\ z_1 z_1 z_2 z_1 & z_1 z_2 z_2 z_1 & z_1 z_1 z_2 z_2 & z_1 z_2 z_2 z_2 \\ z_2 z_1 z_2 z_1 & z_2 z_2 z_2 z_1 & z_2 z_1 z_2 z_2 & z_2 z_2 z_2 z_2 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Então,

$$\begin{aligned} \Psi &= \int_{S_1} \bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t d\mathbf{z} \\ &= \int_{S_1} \begin{pmatrix} z_1^4 & z_1^3 z_2 & z_1^3 z_2 & z_1^2 z_2^2 \\ z_1^3 z_2 & z_1^2 z_2^2 & z_1^2 z_2^2 & z_1 z_2^3 \\ z_1^3 z_2 & z_1^2 z_2^2 & z_1^2 z_2^2 & z_1 z_2^3 \\ z_1^2 z_2^2 & z_1 z_2^3 & z_1 z_2^3 & z_2^4 \end{pmatrix} d\mathbf{z}. \end{aligned} \quad (7.4.10)$$

Como a matriz é simétrica, a região de integração é simétrica, e pode-se observar que alguns termos se repetem acima na matriz triangular superior ou inferior, então apenas algumas integrais são calculadas. Ainda que os cálculos para uma matriz $N^2 \times N^2$, sejam reduzidos de $N^2 \times N^2$ para $N^2(N^2+1)/2$, que no caso de $N = 2$ são, respectivamente, 16 e 10, ainda existem termos de mesmo valor dentre estes que se deseja calcular, devido a simetrias que podem ser observadas dentro da matriz Ψ . Pode-se, por exemplo, observar que $\int_{S_1} z_1^4 dz = \int_{S_1} z_2^4 dz$ e $\int_{S_1} z_1^3 z_2 dz = \int_{S_1} z_1 z_2^3 dz$. Explicitando, como resultado das simetrias, Ψ terá a forma geral

$$\Psi = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_3 & \alpha_3 \\ \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_3 & \alpha_3 \\ \alpha_3 & \alpha_3 & \alpha_3 & \alpha_1 \end{pmatrix}, \quad (7.4.11)$$

onde $\alpha_1 = \int_{S_1} z_1^4 dz$, $\alpha_2 = \int_{S_1} z_1 z_2^3 dz$ e $\alpha_3 = \int_{S_1} z_1^2 z_2^2 dz$. Assim, das possíveis 16 integrais, apenas 3 são necessárias.

Neste caso, calcula-se a integral de linha das funções z_1^4 , $z_1 z_2^3$, e $z_1^2 z_2^2$, na reta $z_1 + z_2 = 1$, com $z_1, z_2 \in [0, 1]$, onde a região de integração S_1 mostrada na Figura ???. Pela definição de integral de linha, parametrizando a equação $z_1 + z_2 = 1$ em função de z_1 , obtém-se $\gamma(z_1) = (\gamma_1(z_1), \gamma_2(z_1)) = (z_1, 1 - z_1)$ com $0 \leq z_1 \leq 1$, $\gamma'(z_1) = (1, -1)$. Assim, $\|\gamma'\| = \sqrt{2}$ e a função integranda se torna $f(z_1, z_2) = f(\gamma(z_1)) = f(\gamma_1(z_1), \gamma_2(z_1))$, donde,

$$\alpha_1 = \int_{S_1} z_1^4 dz = \int_0^1 f(\gamma(z_1)) \|\gamma'\| dz_1 = \int_0^1 \sqrt{2} z_1^4 dz_1 = \frac{\sqrt{2}}{5},$$

$$\alpha_2 = \int_{S_1} z_1 z_2^3 dz = \int_0^1 f(\gamma(z_1)) \|\gamma'\| dz_1 = \int_0^1 \sqrt{2} z_1 (1 - z_1)^3 dz_1 = \frac{\sqrt{2}}{20},$$

$$\alpha_3 = \int_{S_1} z_1^2 z_2^2 dz = \int_{S_1} f(\gamma(z_1)) \|\gamma'\| dz_1 = \int_0^1 \sqrt{2} z_1^2 (1 - z_1)^2 dz_1 = \frac{\sqrt{2}}{30}.$$

Finalmente, substituindo-se o valor dessas integrais na Equação 7.4.11 tem-se que a matriz Ψ é dada por

$$\Psi = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/5 & \sqrt{2}/20 & \sqrt{2}/20 & \sqrt{2}/30 \\ \sqrt{2}/20 & \sqrt{2}/30 & \sqrt{2}/30 & \sqrt{2}/20 \\ \sqrt{2}/20 & \sqrt{2}/30 & \sqrt{2}/30 & \sqrt{2}/20 \\ \sqrt{2}/30 & \sqrt{2}/20 & \sqrt{2}/20 & \sqrt{2}/5 \end{pmatrix}.$$

Exemplo 7.2. *Cálculo de Ψ quando $N = 3$.*

Independente do valor de N , o grau máximo para os termos z_i , $i = 1, \dots, N$, é 4. No caso de $N = 3$, aparecem os termos $z_1^4, z_2^4, z_3^4, z_1 z_2^3, z_1^3 z_2, z_1^3 z_3, z_1 z_3^3, z_2^3 z_3, z_2 z_3^3, z_1^2 z_3^2, z_2^2 z_3^2, z_1^2 z_2^2, z_1^2 z_2 z_3, z_1 z_2^2 z_3, z_1 z_2 z_3^2$. Mas, por simetria da região de integração, há apenas quatro integrais com valores potencialmente diferentes, $\alpha_1 = \int_{S_1} z_1^4 dz$, $\alpha_2 = \int_{S_1} z_1^3 z_2 dz$, $\alpha_3 = \int_{S_1} z_1^2 z_2^2 dz$ e $\alpha_4 = \int_{S_1} z_1^2 z_2 z_3 dz$. Portanto, a estrutura geral de Ψ é

$$\Psi = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_2 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_3 \\ \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 \\ \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_2 \\ \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 \\ \alpha_3 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_2 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_3 \\ \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_2 \\ \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_2 \\ \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_3 & \alpha_2 & \alpha_2 & \alpha_1 \end{pmatrix}. \quad (7.4.12)$$

Para efeitos de ilustração, calcula-se a integral da função z_1^4 no simplexo S_2 contido no plano $z_1 + z_2 + z_3 = 1$, com $z_1, z_2, z_3 \in [0, 1]$ como mostra a Figura ???. Parametriza-se S_2 como

$$(z_1, z_2) = \gamma(z_1, z_2) = (\gamma_1(z_1, z_2), \gamma_2(z_1, z_2), \gamma_3(z_1, z_2)) = (z_1, z_2, 1 - z_1 - z_2).$$

O vetor normal a S_2 é

$$\frac{\partial \gamma}{\partial z_1} \times \frac{\partial \gamma}{\partial z_2} = \begin{pmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{j} \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} = (+1)\hat{i} + (+1)\hat{j} + (+1)\hat{j} = (1, 1, 1),$$

donde $\|\frac{\partial \gamma}{\partial z_1} \times \frac{\partial \gamma}{\partial z_2}\| = \|(1, 1, 1)\| = \sqrt{3}$ e a função integranda se escreve como

$$f(z_1, z_2, z_3) = f(\gamma_1(z_1, z_2), \gamma_2(z_1, z_2), \gamma_3(z_1, z_2)) = f(z_1, z_2, 1 - z_1 - z_2).$$

Tem-se

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \int_{S_1} z_1^4 dz = \int_0^1 \int_0^{1-z_1} \int_0^{1-z_1-z_2} \sqrt{3} z_1^4 dz_3 dz_2 dz_1 \\ &= \int_0^1 \sqrt{3} z_1^4 \left(\int_0^{1-z_1} \int_0^{1-z_1-z_2} 1 dz_3 dz_2 \right) dz_1 \\ &= \int_0^1 \sqrt{3} z_1^4 \left(\int_0^{1-z_1} (1 - z_1 - z_2) dz_2 \right) dz_1 = \int_0^1 \sqrt{3} z_1^4 \frac{(1 - z_1)^2}{2} dz_1 = \frac{\sqrt{3}}{210}. \end{aligned}$$

De maneira análoga, pode-se obter a matriz Ψ para outras dimensões.

7.4.3 Matriz do parâmetro de energia

Para calcular $\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$, inicia-se com o cálculo de $\bar{\mathbf{A}}$. Como $\bar{\mathbf{A}} = \sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t$ então

$$\bar{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} (\bar{\mathbf{A}})_{11} & (\bar{\mathbf{A}})_{12} & \dots & (\bar{\mathbf{A}})_{1N} \\ (\bar{\mathbf{A}})_{21} & (\bar{\mathbf{A}})_{22} & \dots & (\bar{\mathbf{A}})_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\bar{\mathbf{A}})_{N1} & (\bar{\mathbf{A}})_{N2} & \dots & (\bar{\mathbf{A}})_{NN} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{a_1}\sqrt{a_1} & \sqrt{a_1}\sqrt{a_2} & \dots & \sqrt{a_1}\sqrt{a_N} \\ \sqrt{a_2}\sqrt{a_1} & \sqrt{a_2}\sqrt{a_2} & \dots & \sqrt{a_2}\sqrt{a_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sqrt{a_N}\sqrt{a_1} & \sqrt{a_N}\sqrt{a_2} & \dots & \sqrt{a_N}\sqrt{a_N} \end{pmatrix}$$

de dimensão $N \times N$. Assim, $\bar{\mathbf{a}} = \text{vec}(\bar{\mathbf{A}})$ é dada esquematicamente como,

$$\bar{\mathbf{a}}^t = ((\bar{\mathbf{A}})_{11} (\bar{\mathbf{A}})_{21} \dots (\bar{\mathbf{A}})_{N1} (\bar{\mathbf{A}})_{12} (\bar{\mathbf{A}})_{22} \dots (\bar{\mathbf{A}})_{N2} \dots (\bar{\mathbf{A}})_{1N} (\bar{\mathbf{A}})_{2N} \dots (\bar{\mathbf{A}})_{NN}), \quad (7.4.13)$$

e tem-se que $\text{vec}(\bar{\mathbf{A}})\text{vec}(\bar{\mathbf{A}})^t = \bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$.

Observando-se o vetor $\bar{\mathbf{a}}$, pode-se notar que

$$\bar{a}_i = \begin{cases} \sqrt{a_i}\sqrt{a_1}, & \text{se } 1 \leq i \leq N \\ \sqrt{a_{i-N}}\sqrt{a_2}, & \text{se } N+1 \leq i \leq 2N \\ \vdots & \vdots \\ \sqrt{a_{i-(N^2-N)}}\sqrt{a_N}, & \text{se } (N-1)(N+1) \leq i \leq N^2, \end{cases}$$

onde a_i , com $i = 1, \dots, N^2$, é o parâmetro de energia do composto i . A estrutura de $\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$ é análoga à de $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$. Assim, pode-se escrever

$$\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t = \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{A}}\sqrt{a_1}\sqrt{a_1} & \bar{\mathbf{A}}\sqrt{a_1}\sqrt{a_2} & \dots & \bar{\mathbf{A}}\sqrt{a_1}\sqrt{a_N} \\ \bar{\mathbf{A}}\sqrt{a_2}\sqrt{a_1} & \bar{\mathbf{A}}\sqrt{a_2}\sqrt{a_2} & \dots & \bar{\mathbf{A}}\sqrt{a_2}\sqrt{a_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{\mathbf{A}}\sqrt{a_N}\sqrt{a_1} & \bar{\mathbf{A}}\sqrt{a_N}\sqrt{a_2} & \dots & \bar{\mathbf{A}}\sqrt{a_N}\sqrt{a_N} \end{pmatrix}. \quad (7.4.14)$$

Em outras palavras, por exemplo, sendo a matriz \mathbf{A}_{ij} de dimensão $N \times N$, dada por

$$\mathbf{A}_{ij} = \bar{\mathbf{A}}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} = \begin{pmatrix} (\bar{\mathbf{A}})_{11}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} & (\bar{\mathbf{A}})_{12}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} & \dots & (\bar{\mathbf{A}})_{1N}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} \\ (\bar{\mathbf{A}})_{21}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} & (\bar{\mathbf{A}})_{22}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} & \dots & (\bar{\mathbf{A}})_{2N}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\bar{\mathbf{A}})_{N1}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} & (\bar{\mathbf{A}})_{N2}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} & \dots & (\bar{\mathbf{A}})_{NN}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} \end{pmatrix} \quad (7.4.15)$$

a matriz $\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$ é,

$$\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t = \begin{pmatrix} \mathbf{A}_{11} & \mathbf{A}_{12} & \dots & \mathbf{A}_{1N} \\ \mathbf{A}_{21} & \mathbf{A}_{22} & \dots & \mathbf{A}_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{A}_{N1} & \mathbf{A}_{N2} & \dots & \mathbf{A}_{NN} \end{pmatrix}. \quad (7.4.16)$$

Para encontrar a localização das entradas de $\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$ pode-se utilizar a Tabela 3.1, adaptando as entradas da tabela para o parâmetro de energia \mathbf{a} . A análise é feita de forma análoga à que foi feita para a matriz das composições.

Conhecendo-se a estrutura da matriz $\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$ com a Equação 7.4.16, da mesma forma nem todos os cálculos são necessários para se obter $\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$, da Equação 7.3.4, pois ela é uma matriz simétrica da mesma forma que foi observado para a matriz Ψ . Além disso, devido a outras simetrias, nem todas as integrais precisam ser calculadas, visto que algumas terão o mesmo resultado dentre as $N^2(N^2 + 1)/2$, que em princípio precisam ser calculadas.

7.4.4 Processos isotérmicos e não-isotérmicos — média da matriz do parâmetro de energia

Nesta seção, detalha-se a determinação da matriz \mathbf{J} , que depende da natureza do processo termodinâmico. Em especial, considera-se processos isotérmicos e não-isotérmicos.

Processos isotérmicos: No caso de processos isotérmicos, isto é, que não dependem da temperatura, como nem \mathbf{a} nem $\bar{\mathbf{d}}$ dependem de \mathbf{z} (ou seja, são constantes em \mathbf{z} e em T), então, a Equação 7.3.3 tem que ser reescrita porque não há integral no parâmetro de energia. Assim,

$$\epsilon(\mathbf{R}) = \bar{\mathbf{d}}^t \left(\left(\int_{S_{N-1}} \bar{\mathbf{z}} \bar{\mathbf{z}}^t d\mathbf{z} \right) \bullet \left(\int_{S_{\mathbf{a}}} \bar{\mathbf{a}} \bar{\mathbf{a}}^t d\mathbf{a} \right) \right) \bar{\mathbf{d}} = \bar{\mathbf{d}}^t (\Psi \bullet \mathbf{J}) \bar{\mathbf{d}}, \quad (7.4.17)$$

onde $\Psi = \int_{S_{N-1}} \bar{\mathbf{z}} \bar{\mathbf{z}}^t d\mathbf{z}$ e $\mathbf{J} = \bar{\mathbf{a}} \bar{\mathbf{a}}^t$, uma vez que a integral em \mathbf{a} desaparece.

Processos não-isotérmicos: Para os processos não-isotérmicos, ou seja, que dependem da temperatura, o intervalo de variação da temperatura é denotado por $[T_1, T_2]$. Assim, a integral do erro é calculada em função da composição \mathbf{z} e da temperatura. Então

$$\epsilon(\mathbf{R}) = \bar{\mathbf{d}}^t \left(\left(\int_{S_{N-1}} \bar{\mathbf{z}} \bar{\mathbf{z}}^t d\mathbf{z} \right) \bullet \left(\int_{T_1}^{T_2} \bar{\mathbf{a}} \bar{\mathbf{a}}^t \left\| \frac{d\mathbf{a}}{dT} \right\| dT \right) \right) \bar{\mathbf{d}} = \bar{\mathbf{d}}^t (\Psi \bullet \mathbf{J}) \bar{\mathbf{d}}, \quad (7.4.18)$$

na qual Ψ é dada pela Equação 7.3.4 igual à do caso isotérmico, e \mathbf{J} é agora calculado integrando-se na temperatura. Ou seja,

$$\mathbf{J} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{\mathbf{a}} \bar{\mathbf{a}}^t \left\| \frac{d\mathbf{a}}{dT} \right\| dT, \quad (7.4.19)$$

onde \mathbf{a} agora depende da temperatura. O intervalo de variação da temperatura é escolhido de acordo com o problema a ser avaliado e com a mistura utilizada.

Para efeitos de ilustração, apresenta-se o cálculo da estrutura da entrada 11 da matriz \mathbf{J} , $(\mathbf{J})_{11}$. Pela estrutura de $\bar{\mathbf{a}} \bar{\mathbf{a}}^t$, dada pela Equação 7.4.14, e Equação 2.4.16c, a integral da entrada $(\mathbf{J})_{11}$ é dada por

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} (\bar{\mathbf{A}})_{11} \sqrt{a_1} \sqrt{a_1} dT &= \int_{T_1}^{T_2} a_1^2 dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Omega_a (RT_{c_1})^2}{P_{c_1}} \alpha_1(T) \right)^2 dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Omega_a (RT_{c_1})^2}{P_{c_1}} [1 + S(1 - T_r^{0,5})]^2 \right)^2 dT, \end{aligned}$$

onde $T_r = \frac{T}{T_{c_i}}$ e $S = S_0 + S_1 \omega_i - S_2 \omega_i^2$.

Os valores de S_0, S_1, S_2 e Ω_a variam de acordo com a equação de estado cúbica utilizada e podem ser encontrados na Tabela 2.3. Os valores de T_{c_i} , P_{c_i} e ω_i são dados de acordo com a mistura utilizada, e alguns exemplos de misturas são apresentados no Capítulo ???. Assim, basta substituir os parâmetros conhecidos e a única variável desconhecida é a temperatura, que é a variável de integração. De forma análoga, obtém-se as demais entradas de \mathbf{J} .

7.5 Média no espaço composicional restrito

Quando a concentração de um ou mais componentes z_i , com $i = 1, \dots, N$, é limitada superiormente, basta integrar o erro e^2 apenas em uma parte do $(N - 1)$ - simplexo S_{N-1} .

Assume-se que a composição do elemento k , z_k , é limitada superiormente, e seja $z_k^{max} < 1$ esse limitante. Assim, nem todas as composições descritas pelo complexo composicional (simplexo)

são admitidas. Pode-se escrever que $z_k \leq z_k^{max} < 1$, $k \in \kappa$, onde κ denota o conjunto de índices dos componentes para os quais o limite superior é aplicado. Para descrever geometricamente o conjunto das composições admitidas, introduz-se o conjunto $S_{(N-1)_k}$ [2]

$$S_{(N-1)_k} = \{\mathbf{z} \in S_{N-1} : z_k^{max} \leq z_k \leq 1\},$$

que consiste de composições não admitidas, dado que se assume que z_k é limitado superiormente. Então, também $\cup_{k \in \kappa} S_{(N-1)_k}$ consiste de composições não admitidas.

Observa-se que, se $z_k^{max} + z_l^{max} > 1$, para todo $k, l \in \kappa$, $k \neq l$, então $S_{(N-1)_k} \cap S_{(N-1)_l} = \emptyset$. Para evitar isso, assume-se que $z_k^{max} + z_l^{max} \leq 1$, para todo $k, l \in \kappa$, $k \neq l$. Neste caso, o conjunto de composições admissíveis é dado pelo complementar em S_{N-1} das composições não admitidas, *i.e.*

$$S_{N-1} \setminus \left(\bigcup_{k \in \kappa} S_{(N-1)_k} \right),$$

e

$$S_{N-1} = \left(S_{N-1} \setminus \left(\bigcup_{k \in \kappa} S_{(N-1)_k} \right) \right) \cup \left(\bigcup_{k \in \kappa} S_{(N-1)_k} \right),$$

onde a união é disjunta. Assim, o erro de aproximação é dado por

$$\begin{aligned} \epsilon^\kappa &= \epsilon - \sum_{k \in \kappa} \left(\int_{S_{\mathbf{a}}} \int_{S_{(N-1)_k}} e^2 d\mathbf{z} d\mathbf{a} \right) \\ &= \int_{S_{\mathbf{a}}} \int_{S_{N-1}} e^2 d\mathbf{z} d\mathbf{a} - \sum_{k \in \kappa} \left(\int_{S_{\mathbf{a}}} \int_{S_{(N-1)_k}} e^2 d\mathbf{z} d\mathbf{a} \right), \end{aligned} \quad (7.5.20)$$

com ϵ dado pela Equação 7.3.3. Como visto anteriormente e de acordo com a Equação 7.5.20, considerando apenas o conjunto das composições não admitidas, tem-se

$$\int_{S_{\mathbf{a}}} \int_{S_{(N-1)_k}} e^2 d\mathbf{z} d\mathbf{a} = \bar{\mathbf{d}}^t \mathbf{W}_k \bar{\mathbf{d}},$$

onde $\mathbf{W}_k = \Psi_k \bullet \mathbf{J}$ e $\Psi_k = \int_{S_{(N-1)_k}} \bar{\mathbf{z}} \bar{\mathbf{z}}^t d\mathbf{z}$ é calculada conforme visto na seção 7.4.2, considerando apenas o conjunto $S_{(N-1)_k}$. Assim,

$$\Psi_k = \int_{S_{(N-1)_k}} \bar{\mathbf{z}} \bar{\mathbf{z}}^t d\mathbf{z} = \int_{z_k^{max}}^1 \int_{z_1=0}^{1-z_k} \dots \int_{z_{N-1}=0}^{1-z_1-\dots-z_{N-2}} \bar{\mathbf{z}} \bar{\mathbf{z}}^t \underbrace{dz_{N-1} \dots dz_1}_{\text{sem } dz_k} dz_k.$$

Portanto,

$$\epsilon^\kappa = \bar{\mathbf{d}}^t \mathbf{W}_k \bar{\mathbf{d}} - \sum_{k \in \kappa} \bar{\mathbf{d}}^t \mathbf{W}_k \bar{\mathbf{d}} = \bar{\mathbf{d}}^t (\mathbf{W} - \sum_{k \in \kappa} \mathbf{W}_k) \bar{\mathbf{d}} = \bar{\mathbf{d}}^t \mathbf{W}^\kappa \bar{\mathbf{d}},$$

$$\mathbf{W}^\kappa = \mathbf{W} - \sum_{k \in \kappa} \mathbf{W}_k = \Psi^\kappa \bullet \mathbf{J}, \text{ e } \Psi^\kappa = \Psi - \sum_{k \in \kappa} \Psi_k.$$

Existem muitas combinações de restrições que satisfazem o requisito de interseção vazia. Por exemplo, se $y_k^{max} > 0,5$ para todo $k \in \kappa$, os espaços “subtraídos”, ou seja, das composições não admitidas, serão disjuntos dois a dois como sugere a Figura ??.

Este requisito também pode ser observado para um baixo limite superior de um componente $k \in \kappa$, desde que para todos os outros componentes $l \neq k$, $l \in \kappa$, tenha-se que $z_l^{max} > 1 - z_k^{max}$, como sugere a Figura ??.

Capítulo 8

Representação de matrizes de posto fixo

8.1 Introdução

O problema de minimização que se considera para realizar a redução de dimensionalidade, busca a melhor aproximação da matriz de interação binária dentre as matrizes de posto inferior, segundo a distância definida pela energia. A questão de como utilizar a matriz de posto inferior mais próxima para reduzir a dimensionalidade do problema de equilíbrio de fases é tratada em capítulo posteriores.

Para se construir um algoritmo iterativo de otimização para resolver o problema de minimização, tem que se construir uma sequência de matrizes \mathbf{C}_k , de posto menor ou igual a r , onde r é menor do que o posto de \mathbf{C} , de tal forma que \mathbf{C}_k se aproxime da solução quando o índice k cresce. Isto é, é um problema de minimização com restrições.

No entanto, garantir que \mathbf{C}_k é de posto menor ou igual a r não é uma tarefa simples, quando se pode variar livremente no conjunto das matrizes $N \times N$, como é usual em algoritmos matriciais.

Assim, ao invés da busca da solução se dar no conjunto das matrizes, satisfazendo a restrição de posto dado, a estratégia é parametrizar o conjunto das matrizes de posto menor ou igual a r , e fazer-se o algoritmo de busca no espaço de parâmetros. Assim, troca-se um problema de otimização com restrição por um problema de otimização sem restrições.

Segue-se, então, uma discussão apropriada da parametrização do conjunto de matrizes de posto fixo e algumas considerações sobre o impacto no problema que se quer resolver.

8.2 Considerações iniciais

Por simplicidade de notação, aqui se modifica a notação do conjunto de matrizes. Seja $\mathcal{M}(N, N)$ o conjunto das matrizes simétricas $N \times N$. Seja ainda $\mathcal{M}_r(N, N) = \{\Theta \in \mathcal{M}(N, N) \mid \Theta = \Theta^t \text{ e } \text{posto}(\Theta) \leq r\}$ o conjunto das matrizes simétricas de posto menor ou igual a r .

Dada $\mathbf{C} \in \mathcal{M}(N, N)$, procura-se \mathbf{C}^* , de posto menor ou igual a r , que aproxima \mathbf{C} . Para tal, destaca-se possivelmente a função

$$\begin{aligned} \epsilon &: \mathcal{M}_r(N, N) \longrightarrow \mathbb{R} \\ \mathbf{R} &\mapsto \epsilon(\mathbf{R}) = \|\mathbf{C} - \mathbf{R}\|_E^2, \end{aligned} \tag{8.2.1}$$

onde $\|\cdot\|_E$ é definida na Equação 7.3.6.

A matriz \mathbf{C}^* que melhor aproxima a matriz \mathbf{C} , na norma da energia corresponde ao ponto de mínimo de ϵ .

Deseja-se, então, encontrar o mínimo e o ponto de mínimo de ϵ , que portanto seria a matriz simétrica de posto r mais próxima de \mathbf{C} .

Uma dificuldade com a presente formulação envolvendo a função ϵ é especificar o conjunto $\mathcal{M}_r(N, N)$, ou seja, como criar um algoritmo de otimização que selecione os elementos de $\mathcal{M}_r(N, N)$. Sendo assim, para especificar um elemento (matriz) de $\mathcal{M}_r(N, N)$, pode-se introduzir a seguinte representação.

Seja

$$\begin{aligned} L &: \mathbb{R}^r \times (\mathbb{R}^N)^r \longrightarrow \mathcal{M}^r(N, N) \\ (\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r) &\mapsto L(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r), \end{aligned}$$

onde L é uma soma de matrizes da forma $\mu_i \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i^t$.

$$L(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r) = \sum_{i=1}^r \mu_i \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i^t \in \mathcal{M}_N^r(N, N).$$

É fundamental ressaltar que a representação de um elemento de $\mathcal{M}_r(N, N)$ através do mapeamento L não é única. Usando a linguagem de funções, ainda que L seja sobrejetora, ela não é injetora. De fato, seja a matriz

$$\Theta = \sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j^t \in \mathcal{M}^r(N, N),$$

que é representada pela $2r$ -upla ordenada $(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_r)$. Sejam ainda $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r$ tais que $\alpha_j \neq 0$, $j = 1, \dots, r$. Então, pode-se afirmar que

$$\left(\frac{\mu_1}{\alpha_1^2}, \dots, \frac{\mu_r}{\alpha_r^2}, \alpha_1 \mathbf{w}_1, \dots, \alpha_r \mathbf{w}_r \right)$$

também representa a mesma matriz Θ , uma vez que

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j^t = \Theta = \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{\alpha_j^2} \alpha_j \mathbf{w}_j (\alpha_j \mathbf{w}_j)^t.$$

Pode-se ainda considerar mais casos de não unicidade da representação da matriz Θ , por elementos de $\mathbb{R}^r \times (\mathbb{R}^N)^r$. De fato, obtém-se nova representação, permutando-se os escalares, μ_j , e os vetores correspondentes, \mathbf{w}_j , ou mesmo quando há escalares repetidos, quando se pode fazer combinação linear dos vetores correspondentes.

A caracterização completa da não unicidade é considerada nas seções 8.3 e 8.4.

8.3 Soma de matrizes de posto um

Sejam $\mathcal{B} = \{\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_r\} \subset \mathbb{R}^N$ e $\mathcal{C} = \{\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_r\} \subset \mathbb{R}^M$ dois conjuntos de vetores linearmente independentes, $\mu_j \neq 0$, $j = 1, 2, \dots, r$, e defina a matriz $M \times N$

$$\mathbf{A} = \sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j (\mathbf{u}_j)^t. \quad (8.3.2)$$

É claro que $r \leq M, N$, caso contrário os conjuntos de vetores não poderiam ser linearmente independentes.

Sejam \mathbf{U} a matriz $N \times r$ e \mathbf{V} a matriz $M \times r$ cujas colunas são, respectivamente, os vetores \mathbf{u}_j e \mathbf{w}_j , e $\mathbf{\Lambda}$ uma matriz diagonal, $r \times r$, com os μ_j 's na diagonal. Assim, é possível escrever \mathbf{A} de forma alternativa como

$$\mathbf{A} = \mathbf{V}\mathbf{\Lambda}\mathbf{U}^t.$$

O próximo teorema garante que \mathbf{A} tem posto r .

Teorema 8.1. *A matriz \mathbf{A} tem posto r , sendo que a imagem de \mathbf{A} é o subespaço gerado pelos vetores de \mathbf{C} e o núcleo é o complementar ortogonal ao espaço gerado por \mathbf{B} .*

Demonstração: Para mostrar que \mathbf{A} tem posto r basta exibir uma base para a imagem de \mathbf{A} com r vetores linearmente independentes. Essa base será \mathbf{C} . Seja $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^N$. Então,

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = \sum_{j=1}^r (\mu_j (\mathbf{u}_j)^t \mathbf{x}) \mathbf{w}_j,$$

assim, $\mathbf{A}\mathbf{x} \in \text{Im}(\mathbf{A})$ é dado como combinação linear dos vetores \mathbf{w}_j , com coeficientes $\mu_j (\mathbf{u}_j)^t \mathbf{x} \in \mathbb{R}$, $j = 1, 2, \dots, r$, estando então no espaço gerado pelos vetores \mathbf{w}_j , $j = 1, 2, \dots, r$.

Por outro lado, cada um dos vetores de \mathbf{C} está na imagem de \mathbf{A} , o que garante que $\text{Im}(\mathbf{A})$ não só está contida, mas contém o espaço gerado por \mathbf{C} , e portanto a ele se iguala. Logo, a base da imagem de \mathbf{A} é \mathbf{C} e portanto o posto de \mathbf{A} é r .

Para mostrar que cada \mathbf{w}_j está na imagem de \mathbf{A} , note o seguinte. As colunas de \mathbf{U} são linearmente independentes e o espaço gerado por elas tem dimensão r . Mas a dimensão do espaço gerado pelas linhas é a mesma do espaço gerado pelas colunas. Assim, o espaço gerado pelas colunas de \mathbf{U}^t , que está contido em \mathbb{R}^r tem dimensão r , logo é o próprio \mathbb{R}^r . Então existe $\mathbf{d} \in \mathbb{R}^r$ tal que

$$\mathbf{U}^t \mathbf{d} = \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{e}_j \in \mathbb{R}^r,$$

o que implica

$$\mathbf{A}\mathbf{d} = \mathbf{V}\mathbf{\Lambda}\mathbf{U}^t \mathbf{d} = \mathbf{V}\mathbf{e}_j = \mathbf{w}_j \in \mathbb{R}^M.$$

Como $\mathbf{w}_j \in \text{Im}(\mathbf{A})$, para todo $j = 1, 2, \dots, r$, conclui-se que $\text{Im}(\mathbf{A})$ é o espaço gerado por \mathbf{C} .

Falta mostrar que $\ker(\mathbf{A})$ é o espaço ortogonal ao espaço gerado por \mathbf{B} . Da Equação 8.3.2, e como \mathbf{w}_j 's são linearmente independentes, $\mathbf{x} \in \ker(\mathbf{A})$ se e só se $(\mathbf{u}_j)^t \mathbf{x} = 0$ para todo i , uma vez que $\mu_j \neq 0$, e não interfere na conclusão. Logo, $\mathbf{x} \in \ker(\mathbf{A})$ se e só se pertencer ao espaço ortogonal ao espaço gerado por \mathbf{B} . ■

Alguns casos particulares são interessantes. Quando $M = N$ e a mesma base é usada, a matriz

$$\mathbf{A} = \sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j (\mathbf{w}_j)^t = \mathbf{V}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^t \quad (8.3.3)$$

é simétrica, a imagem de \mathbf{A} continua sendo gerada pelos vetores de \mathbf{C} , e o núcleo de \mathbf{A} é ortogonal à imagem de \mathbf{A} , isto é, é ortogonal aos vetores \mathbf{w}_j .

Dada uma matriz simétrica, $N \times N$, de posto r , sabe-se pelo teorema espectral que ela é diagonalizável por uma matriz ortogonal. A representação dada pela Equação 8.3.3 se assemelha à fatoração prevista pelo teorema espectral, no entanto não é igual, a não ser que $r = N$, uma vez que \mathbf{V} e $\mathbf{\Lambda}$ não são matrizes $N \times N$, mas, respectivamente, $N \times r$, e $r \times r$. Isto é, \mathbf{V} e $\mathbf{\Lambda}$ são matrizes de dimensão menor do que deveriam ser para atender ao teorema espectral.

É no entanto simples obter-se a fatoração prevista no teorema espectral para uma matriz \mathbf{A} definida pelo lado direito da Equação 8.3.3 bastando para tanto aumentar o tamanho de \mathbf{V} e $\mathbf{\Lambda}$ com entradas nulas. Seja $\mathcal{D} = \{\mathbf{w}_{r+1}, \mathbf{w}_{r+2}, \dots, \mathbf{w}_N\}$ um conjunto de vetores ortonormais, base de $\ker(\mathbf{A})$. Então $\mathcal{C} \cup \mathcal{D}$ é uma base ortonormal de \mathbb{R}^N . Seja $\bar{\mathbf{V}}$ a matriz $N \times N$ cujas colunas são os elementos de $\mathcal{C} \cup \mathcal{D}$, ordenados. Seja também $\bar{\mathbf{\Lambda}}$ a matriz diagonal, $N \times N$, com μ_j 's, $i = 1, 2, \dots, r$, na diagonal, e $N - r$ zeros depois. Então,

$$\mathbf{A} = \sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j (\mathbf{w}_j)^t = \bar{\mathbf{V}} \bar{\mathbf{\Lambda}} \bar{\mathbf{V}}^t. \quad (8.3.4)$$

Note que a soma continua sendo até r apenas, uma vez que os vetores adicionais em $\bar{\mathbf{V}}$ são anulados pelas entradas nulas da diagonal de $\bar{\mathbf{\Lambda}}$. Dada uma matriz \mathbf{A} , $N \times N$, simétrica, real, de posto r , a fatoração dada na Equação 8.3.4 está na forma garantida pelo teorema espectral.

8.4 Não unicidade da representação

Como visto no teorema anterior, matrizes definidas por uma soma de matrizes de posto um, como na Equação 8.3.3 tem posto r . Mas apesar da matriz \mathbf{A} ser única (bem definida), a representação através do mapeamento

$$\begin{aligned} L : \mathbb{R}^r \times (\mathbb{R}^N)^r &\longrightarrow \mathcal{M}_r(N, N) \\ (\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r) &\mapsto \sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j (\mathbf{w}_j)^t \end{aligned} \quad (8.4.5)$$

não é única. Em outras palavras, se \mathbf{A} é definida pela expressão dada na Equação 8.3.3, existem outros valores de $\bar{\mu}_j$ e $\bar{\mathbf{w}}_j$ de tal forma que $\sum_{j=1}^r \bar{\mu}_j \bar{\mathbf{w}}_j (\bar{\mathbf{w}}_j)^t$ se iguale a \mathbf{A} . O teorema a seguir esclarece esta questão.

Teorema 8.2. *Seja \mathbf{A} definida pela Equação 8.3.3, com $\mu_j \geq 0$.*

a) *Seja \mathbf{Q} matriz ortogonal, $r \times r$, e considere a matriz $\mathbf{U} = \mathbf{V} \mathbf{\Lambda}^{\frac{1}{2}} \mathbf{Q}$. Denote por \mathbf{u}_j , para $j = 1, 2, \dots, r$ as colunas de \mathbf{U} . Então*

$$\mathbf{A} = \sum_{j=1}^r \mathbf{u}_j (\mathbf{u}_j)^t = \mathbf{U} \mathbf{U}^t. \quad (8.4.6)$$

b) *Sejam d_1, d_2, \dots, d_r números não nulos e \mathbf{D} a matriz diagonal, $r \times r$, com os d_j 's na diagonal. Seja ainda $\mathbf{U} = \mathbf{V} \mathbf{D}^{-1}$. Denote por \mathbf{u}_j , para $j = 1, 2, \dots, r$ as colunas de \mathbf{U} . Então, $\mathbf{u}_j = \frac{1}{d_j} \mathbf{w}_j$ e*

$$\mathbf{A} = \sum_{j=1}^r d_j^2 \mu_j \mathbf{u}_j (\mathbf{u}_j)^t = \mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{A} \mathbf{D} \mathbf{U}^t. \quad (8.4.7)$$

Demonstração:

(a) Por hipótese, $\mathbf{V} = \mathbf{U} \mathbf{Q}^t \mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}}$, que substituída em (8.3.3) dá

$$\mathbf{A} = \mathbf{U} \mathbf{Q}^t \mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{\Lambda} \mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{Q} \mathbf{U}^t = \mathbf{U} \mathbf{U}^t.$$

(b) Analogamente, $\mathbf{V} = \mathbf{U} \mathbf{D}$, e substituindo em (8.3.3) obtém-se

$$\mathbf{A} = \mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{A} \mathbf{D} \mathbf{U}^t.$$

■

O teorema indica então a extensão da não unicidade que a representação de uma matriz \mathbf{A} , simétrica, de posto r , na forma dada pela Equação (8.3.3) carrega, pela arbitrariedade na escolha da matriz \mathbf{Q} e da matriz \mathbf{D} .

Teorema 8.3. *A representação de uma matriz de posto r dada pela Equação 8.3.3 tem $r(r+1)/2$ graus de liberdade.*

Demonstração: Nota-se que, dada uma representação, como na Equação 8.3.3, pelo primeiro item do teorema anterior, há a possibilidade de se escolher qualquer matriz ortogonal, $r \times r$, e construir uma outra representação com os vetores \mathbf{u}_j , e o número 1. Como o conjunto das matrizes ortogonais tem dimensão $r(r-1)/2$, isso implica em $r(r-1)/2$ graus de liberdade na representação da matriz \mathbf{A} . Adiciona-se a estes r graus de liberdade referentes à arbitrariedade da matriz \mathbf{D} no segundo item, que permite também a construção de mais representações, perfazendo $r(r+1)/2$ graus de liberdade. ■

8.5 Comparação entre os problemas de minimização

Ao introduzir a função G , o problema de minimização da função ϵ é agora substituído pelo problema de minimização da função $G = \epsilon \circ L$, que é a composta da função L seguida da função ϵ , dada por

$$G : \mathbb{R}^r \times (\mathbb{R}^N)^r \longrightarrow \mathbb{R}$$

$$(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r) \mapsto G(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r),$$

tal que

$$G(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r) = \epsilon(L(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r)). \quad (8.5.8)$$

É importante notar-se que o mínimo de ϵ e o mínimo de G coincidem, mas é certo que o mesmo não acontece com os pontos de mínimo (que pertencem aos respectivos domínios das funções, que são distintos). No caso de ϵ , o ponto de mínimo será uma matriz e no caso de G será uma $2r$ -upla ordenada, onde as r primeiras entradas são números reais e as r seguintes será vetores em \mathbb{R}^N .

Devido à não unicidade da representação das matrizes de posto menor ou igual a r por meio da função L , como visto anteriormente, a função G passa a ter inúmeros pontos de mínimo, na verdade um contínuo de pontos de mínimo.

Seja \mathbf{C}^* o ponto de mínimo de ϵ ,

$$m = \epsilon(\mathbf{C}^*) = \min_{\mathbf{R} | \text{posto}(\mathbf{R}) \leq r} \epsilon(\mathbf{R}). \quad (8.5.9)$$

Então, para todo $\chi^* = (\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r)$ tal que $L(\chi) = \mathbf{C}^*$, *i.e.*,

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j^t = \mathbf{C}^*, \quad (8.5.10)$$

compondo-se com ϵ , $\epsilon \circ L = G$, tem-se que

$$G(\chi) = \epsilon(\mathbf{C}^*) = m, \quad (8.5.11)$$

e χ é um ponto de mínimo de G . Assim, para todo $\chi = (\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r)$ satisfazendo a Equação 8.5.10, é ponto de mínimo de G .

Naturalmente surge a pergunta se haverá algum χ . Como será visto em capítulo posterior, ϵ tem ponto de mínimo, isto é, existe \mathbf{C}^* satisfazendo a Equação 8.5.9. Como \mathbf{C}^* é simétrica e de posto r , o teorema espectral garante a existência de autovalores não nulos $\lambda_1, \dots, \lambda_r$, e autovalores, $\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_r$, ortonormais, tais que:

$$\mathbf{C}^* = \sum_{j=1}^r \lambda_j \mathbf{v}_j \mathbf{v}_j^t.$$

O teorema 8.3 garante então a existência de um conjunto com $r(r+1)/2$ graus de liberdade de vetores, $(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r)$ que representam \mathbf{C}^* como na Equação 8.5.10, logo, pela Equação 8.5.11, a função G conta com inúmeros pontos de mínimo.

Finalmente observa-se, então, que ao minimizar a função G , tem-se o mínimo de ϵ . Assim, é possível obter-se um ponto de mínimo de G , digamos $\chi^* = (\mu_1^*, \dots, \mu_r^*, \mathbf{w}_1^*, \dots, \mathbf{w}_r^*)$, tal que $\sum_{j=1}^r \mu_j^* \mathbf{w}_j^* (\mathbf{w}_j^*)^t$ minimiza ϵ e fornece uma aproximação para a matriz \mathbf{C} , de dimensão reduzida, solucionando o problema de otimização.

8.6 Comparação entre aproximações de posto baixo

Dada uma matriz de dimensão $N \times N$, os métodos de redução de dimensionalidade buscam encontrar uma matriz de posto r reduzida, com $r < N$, que seja próxima da matriz original e que permita redução no número de cálculos necessários para determinar o equilíbrio de fases da mistura, com diminuição no tempo computacional, e mantendo a acurácia dos resultados.

Na abordagem proposta em [5] aplicou-se o método de redução utilizando o teorema espectral. Neste caso, a redução é efetivamente obtida por decomposição espectral da matriz de interação binária, \mathbf{C} . Assim, após reduzir a dimensionalidade da representação de \mathbf{C} , utilizando apenas autovetores associados aos autovalores de maior valor, pode-se calcular o parâmetro de energia a_m e o parâmetro ψ_i descritos no Capítulo 7, na forma reduzida. Como \mathbf{C} é uma matriz simétrica, a fatoração de \mathbf{C} obtida pelo teorema espectral é equivalente à fatoração obtida pela decomposição em valores singulares (SVD), donde pode-se escolher a que usar, dando os mesmos resultados.

Uma forma de se aplicar este método de redução de dimensionalidade é através da minimização da norma de Frobenius do erro de aproximação da matriz, problema caracterizado teoricamente pelo teorema de Eckart-Young-Mirsky [6]. Nesta formulação deseja-se obter uma aproximação de posto baixo (em inglês, “*low-rank approximation*”) da matriz \mathbf{C} , conforme o teorema citado, e uma discussão deste assunto é dada a seguir.

Contudo, [2] argumentam que é preferível mensurar a diferença entre a matriz \mathbf{C} e sua aproximação por uma matriz de posto inferior, utilizando-se o parâmetro de energia. De fato, isto corresponde a calcular a distância entre essas duas matrizes com auxílio de uma norma proveniente de um produto interno, definido a partir do parâmetro de energia conforme visto no Capítulo 7.

Isto dá origem a um problema conhecido como problema de aproximação de posto baixo ponderado, com o produto interno ponderado com ‘interação’ entre os elementos da matriz (em inglês, *weighted low-rank approximation problem*). Neste caso, pode-se aprimorar a acurácia dos resultados no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de misturas multicomponentes no contexto de redução de dimensionalidade, uma vez que a norma utilizada é definida a partir de quantidades físicas relevantes.

Capítulo 9

Otimização do problema

9.1 Introdução

Neste capítulo discute-se a solução do problema de aproximação formulado como um problema de otimização, apresentam-se alguns resultados de otimização pertinentes ao problema de aproximação de uma matriz por matrizes de posto baixo, e o algoritmo estocástico de evolução diferencial que será utilizado.

9.2 Conceitos básicos de otimização de função

Inicialmente relembra-se alguns conceitos de otimização. Sejam dados um conjunto $D \subset \mathbb{R}^N$ e uma função $F : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, com $D \subset \Omega$. O problema de minimizar F no conjunto D é escrito por

$$\min F(\mathbf{x}) \text{ sujeito a } \mathbf{x} \in D, \text{ ou ainda, } \min_{\mathbf{x} \in D} F(\mathbf{x}). \quad (9.2.1)$$

O conjunto D é chamado de conjunto viável do problema, os pontos de D são pontos viáveis, e F é a função custo ou objetivo.

Diz-se que $\mathbf{x}^* \in D$ é um minimizador global, ou ponto de mínimo global de $F|_D$ (F restrito ao conjunto D), e $F(\mathbf{x}^*)$ é chamado de mínimo global de $F|_D$ se

$$F(\mathbf{x}^*) \leq F(\mathbf{x}), \text{ para todo } \mathbf{x} \in D.$$

Diz-se que $\mathbf{x}^* \in D$ é um minimizador local, ou ponto de mínimo local de $F|_D$, e $F(\mathbf{x}^*)$ é chamado de mínimo local de $F|_D$, se existe uma vizinhança U de \mathbf{x}^* tal que

$$F(\mathbf{x}^*) \leq F(\mathbf{x}), \text{ para todo } \mathbf{x} \in D \cap U.$$

Diz-se ainda que $m \in [-\infty, +\infty]$, definido por

$$m = \inf \{F(\mathbf{x}) \mid \mathbf{x} \in D\} = \inf \{\text{Im } (F|_D)\},$$

é o valor ótimo do problema (9.2.1), onde entende-se que $m = +\infty$ se $D = \emptyset$. No caso de F ter um minimizador global, \mathbf{x}^* , então $m = F(\mathbf{x}^*)$, e diz-se que o problema (9.2.1) tem uma solução global.

Para exemplificar, seja

$$\begin{aligned} F &: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R} \\ x &\mapsto F(x) = x, \end{aligned}$$

e $D =]1, 2[$. Pode-se observar que $F|_D$ não tem minimizador. De fato, $\text{Im}(F|_D) =]1, 2[$ e $\inf]1, 2[= 1$, mas não existe \mathbf{x}^* tal que $F(\mathbf{x}^*) = 1$.

Uma função pode admitir vários minimizadores globais, mas, neste caso, o valor ótimo do problema —o mínimo global—, naturalmente, sempre é o mesmo.

Para exemplificar, seja a função

$$\begin{aligned} F &: \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R} \\ t &\longmapsto F(x) = \frac{5}{4} + \cos\left(x + \frac{\pi}{6}\right), \end{aligned}$$

tem-se que $\frac{5}{6}\pi + 2k\pi$ com $k \in \mathbb{Z}$, são os minimizadores globais e o valor ótimo é $1/4$. Veja Figura ?? . O problema de minimizar F em \mathbb{R} tem vários minimizadores globais.

Um teorema clássico que garante a existência de minimizador global é o seguinte

Teorema 9.1. Teorema de Weierstrass *Sejam $D \subset \mathbb{R}^N$, um conjunto compacto (fechado e limitado) não vazio e $F : D \longrightarrow \mathbb{R}$ uma função contínua. Então, o problema de minimizar F em D tem uma solução global, isto é, existe um minimizador global de F . Em outras palavras, existe $\mathbf{x}^* \in D$ tal que $\min_{\mathbf{x} \in D} F(\mathbf{x}) = F(\mathbf{x}^*)$.*

9.3 Existência de matrizes de posto menor aproximando a matriz de interação binária

Aplica-se o teorema de Weierstrass ao problema de obtenção de uma matriz de posto r (ou menor) aproximando a matriz de coeficientes de interação binária.

A função objetivo é definida fazendo-se uso do produto interno obtido no Capítulo 7.

Sejam $\langle \cdot, \cdot \rangle_E$ o referido produto interno, \mathbf{C} a matriz de interação binária e $\mathcal{M}_r(N, N)$ o conjunto das matrizes simétricas de posto menor ou igual a r . Então a função objetivo é

$$\begin{aligned} \epsilon &: \mathcal{M}_r(N, N) \longrightarrow \mathbb{R} \\ \mathbf{R} &\longmapsto \epsilon(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{C} - \mathbf{R}, \mathbf{C} - \mathbf{R} \rangle_E. \end{aligned}$$

A redução de dimensionalidade referida corresponde a determinar \mathbf{C}^* de posto menor ou igual a r que minimize ϵ entre todas as matrizes em $\mathcal{M}_r(N, N)$, *i.e.*,

$$\min_{\mathbf{R} \in \mathcal{M}_r(N, N)} \epsilon(\mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{C}^*). \quad (9.3.2)$$

Teorema 9.2. *O problema de otimização dado na Equação 9.3.2 tem solução.*

A estratégia de demonstração deste resultado é aplicar o teorema de Weierstrass. Inicialmente necessita-se mostrar que o conjunto $\mathcal{M}_r(N, N)$ é fechado.

Propriedade 9.1. *O conjunto $\mathcal{M}_r(N, N)$ é fechado.*

Demonstração: De fato, $\mathbf{A} \in \mathcal{M}_r(N, N)$ se e somente se os determinantes de todas as suas $(r+1) \times (r+1)$ submatrizes forem nulas. Para escolher uma submatriz $(r+1) \times (r+1)$, há que selecionar $(r+1)$ linhas entre as N disponíveis (e as mesmas colunas). O número total de submatrizes é um problema de combinatória. Assim, há $\alpha = C_N^{r+1}$, submatrizes $(r+1) \times (r+1)$. Considera-se a função

$$\gamma : \mathcal{M}(N, N) \longrightarrow \mathbb{R}^\alpha,$$

que leva cada matriz $N \times N$ no vetor dos determinantes das submatrizes. Tem-se que $\mathbf{R} \in \mathcal{M}_r(N, N)$, se e somente se $\gamma(\mathbf{R}) = \mathbf{0}$, i.e., $\mathcal{M}_r(N, N)$ é a imagem inversa do vetor nulo, $\mathbf{0}$,

$$\mathcal{M}_r(N, N) = \gamma^{-1}(\mathbf{0}).$$

Como γ é contínua, pois é baseada no cálculo de determinantes, que é uma função contínua, $\{\mathbf{0}\}$ é um conjunto fechado, e a imagem inversa de conjuntos fechados por funções contínuas são fechados, conclui-se que $\mathcal{M}_r(N, N)$ é um conjunto fechado. ■

Demonstração: **do teorema 9.2** Seja agora $\mathbf{0}$ a matriz nula. Claramente $\mathbf{0} \in \mathcal{M}_r(N, N)$, e então, seja $d_0 > 0$ tal que

$$d_0^2 = \epsilon(\mathbf{0}) = \langle \mathbf{C} - \mathbf{0}, \mathbf{C} - \mathbf{0} \rangle_E = \|\mathbf{C}\|_E^2.$$

Como se busca minimizar ϵ entre as matrizes de $\mathcal{M}_r(N, N)$, então basta procurar o minimizador entre as matrizes de $\mathcal{M}_r(N, N)$ tais que a distância a \mathbf{C} seja menor ou igual a d_0 , já que se não houver nenhuma matriz cuja distância a \mathbf{C} seja menor do que d_0 , então o minimizador será a matriz nula. Seja B o conjunto das matrizes que distam no máximo d_0 de \mathbf{C} ,

$$B = \{\mathbf{R} \in \mathcal{M}(N, N) \mid \|\mathbf{C} - \mathbf{R}\|_E \leq d_0\},$$

e seja \mathcal{D} as matrizes em B que tenham posto menor ou igual a r , isto é,

$$\mathcal{D} = B \cap \mathcal{M}_r(N, N).$$

Ora, B é um conjunto compacto e $\mathcal{M}_r(N, N)$ é um conjunto fechado. Como \mathcal{D} é a interseção de um conjunto fechado com um conjunto compacto, \mathcal{D} é compacto e é não vazio, pois a matriz nula pertence a \mathcal{D} . Assim, aplica-se o teorema de Weierstrass e conclui-se que existe $\mathbf{C}^* \in \mathcal{M}_r(N, N)$ tal que

$$\min_{\mathbf{R} \in \mathcal{D}} \epsilon(\mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{C}^*).$$

Como $\mathcal{D} \in \mathcal{M}_r(N, N)$,

$$\min_{\mathbf{R} \in \mathcal{D}} \epsilon(\mathbf{R}) \geq \min_{\mathbf{R} \in \mathcal{M}_r(N, N)} \epsilon(\mathbf{R}).$$

Falta então mostrar que a equação anterior é uma igualdade. Assuma, por contradição, que existe

$$\tilde{\mathbf{C}} \in \mathcal{M}_r(N, N), \text{ tal que } \epsilon(\tilde{\mathbf{C}}) < \epsilon(\mathbf{C}^*).$$

Então,

$$\|\mathbf{C} - \tilde{\mathbf{C}}\|_E^2 = \epsilon(\tilde{\mathbf{C}}) < \epsilon(\mathbf{C}^*) \leq \epsilon(\mathbf{0}) = d_0^2,$$

donde $\tilde{\mathbf{C}} \in B$, logo $\tilde{\mathbf{C}} \in \mathcal{D}$, o que é uma contradição pois \mathbf{C}^* é o ponto de mínimo de ϵ em \mathcal{D} e não pode então $\epsilon(\tilde{\mathbf{C}})$ ser o mesmo que $\epsilon(\mathbf{C}^*)$. ■

9.4 Condições de otimalidade

Quando $D = \mathbb{R}^N$, diz-se que o problema (9.2.1) é irrestrito, e quando $D \neq \mathbb{R}^N$ o problema é dito de otimização com restrições. Usando esta nomenclatura, o problema de minimizar ϵ entre as matrizes de posto menor ou igual a r é um problema de otimização com restrições, e o problema de minimizar G é uma minimização irrestrita.

Apresenta-se, a seguir, as condições de otimalidade para o problema de minimização irrestrita, isto é,

$$\min F(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^N. \quad (9.4.3)$$

Seja F uma função diferenciável. Diz-se que \mathbf{x}^* é ponto crítico, ou ponto estacionário, de F se e só se $\nabla F(\mathbf{x}^*) = 0$.

Teorema 9.3. *Condições de otimalidade no caso irrestrito*

- Seja $F : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$ uma função diferenciável no ponto $\mathbf{x}^* \in \mathbb{R}^N$ e \mathbf{x}^* um minimizador local do problema (9.2.1). Então, \mathbf{x}^* é ponto crítico de F , isto é,

$$\nabla F(\mathbf{x}^*) = 0. \quad (9.4.4)$$

Se F é duas vezes diferenciável em \mathbf{x}^* , então além de (9.4.4), tem-se que a matriz hessiana de F avaliada no ponto \mathbf{x}^* , que será denotada por $H_F(\mathbf{x}^*)$, é positiva semidefinida, isto é

$$\langle H_F(\mathbf{x}^*)\mathbf{v}, \mathbf{v} \rangle \geq 0, \quad \text{para todo } \mathbf{v} \in \mathbb{R}^N.$$

- Suponha-se que a função $F : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$ seja duas vezes diferenciável no ponto $\mathbf{x}^* \in \mathbb{R}^N$. Se \mathbf{x}^* é ponto crítico de F , e se a matriz hessiana de F em \mathbf{x}^* é positiva definida, isto é

$$\langle H_F(\mathbf{x}^*)\mathbf{v}, \mathbf{v} \rangle > 0, \quad \text{para todo } \mathbf{v} \neq 0, \mathbf{v} \in \mathbb{R}^N, \quad (9.4.5)$$

então \mathbf{x}^* é minimizador local estrito do problema (9.2.1).

A condição (9.4.4) chama-se condição necessária de primeira ordem para o problema (9.2.1). A combinação de (9.4.4) com (9.4.5) é a condição suficiente de segunda ordem para o problema (9.2.1).

9.5 Método de Newton — dificuldades

Uma possibilidade para se determinar o ponto de mínimo ou minimizador de ϵ , é obter-se um ponto de mínimo de G , $\chi^* = (\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r)$, e construir-se o minimizador de ϵ

$$\mathbf{C}^* = \sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j^t.$$

Assim, coloca-se a questão de minimizar G . Como agora este é um problema de minimização sem restrições, pode-se apelar ao teorema 9.3, e o minimizador é então um ponto crítico de G , i.e., satisfaz

$$\nabla G(\chi^*) = 0.$$

Pode-se, em princípio, aplicar o método de Newton para obter χ^* . Neste caso, haverá que se utilizar a jacobiana de ∇G , isto é, a hessiana de G . que então tem que se inverter.

Como é visto seguir, a hessiana não é inversível, o que essencialmente impede a utilização do método de Newton para obter a matriz \mathbf{C}^* de posto dado que melhor se aproxima da matriz de interação binária, \mathbf{C} , na norma proveniente da energia.

9.5.1 Singularidade da hessiana

Teorema 9.4. *Seja $F : D \rightarrow \mathbb{R}$ uma função diferenciável. Assume-se que o conjunto dos pontos críticos de F ,*

$$C = \{\mathbf{x} \in D \mid \nabla F(\mathbf{x}) = 0\},$$

contenha uma curva $\gamma :]a, b[\rightarrow D$, $\gamma = (\gamma_1, \dots, \gamma_N)^t$, com $\frac{d\gamma}{dt}(t) \neq 0$, para todo $t \in]a, b[$. Então a hessiana de F , sobre a imagem de γ , $\gamma([a, b]) = \{\gamma(t) \in D, \text{ para todo } t \in]a, b[\}$, não é positiva definida.

Demonstração: Como $\gamma([a, b]) \subset C$, então, $\nabla F|_{\gamma(t)} = 0$. Isto é,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \Big|_{\gamma(t)}, \frac{\partial F}{\partial x_2} \Big|_{\gamma(t)}, \dots, \frac{\partial F}{\partial x_N} \Big|_{\gamma(t)} \right) = 0, \text{ para todo } t \in]a, b[.$$

Derivando ambos os lados da equação anterior em relação a t , obtém-se

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{\gamma(t)} \frac{d\gamma_i}{dt} = 0, \text{ para todo } j, t.$$

Multiplicando-se ambos os lados por $\frac{d\gamma_j}{dt}$ e somando em j , obtém-se

$$0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{d\gamma_i}{dt} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{\gamma(t)} \right) \frac{d\gamma_j}{dt} = \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)^t \mathbf{H}_F|_{\gamma(t)} \left(\frac{d\gamma}{dt} \right),$$

onde \mathbf{H}_F é a hessiana de F . Como $\frac{d\gamma}{dt} \neq 0$, da equação anterior conclui-se que a hessiana não é positiva definida. ■

Corolário 9.1. *Seja $F : D \rightarrow \mathbb{R}$ uma função diferenciável e assume-se que a imagem da curva $\gamma :]a, b[\rightarrow D$ seja formada por pontos de mínimo local de F no interior de D , e $\frac{d\gamma}{dt} \neq 0$. Então a hessiana de F nesses mínimos locais não é positiva definida.*

Demonstração: Basta lembrar que pontos de mínimo local em pontos interiores são pontos críticos, e o resultado segue do teorema anterior. ■

Corolário 9.2. *Seja $\epsilon \in \mathcal{M}(N, N) \rightarrow \mathbb{R}$. Assume-se que \mathbf{C}^* é uma matriz de posto r e é ponto de mínimo de ϵ . Seja ainda $G = \epsilon \circ L$, onde L é definida na Equação 8.4.5.*

Defina-se $\Gamma = \{(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r) \mid \mathbf{C}^ = \sum_{i=1}^r \mu_i \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i^t\}$. Então, todo $\alpha \in \Gamma$ é ponto de mínimo de G , e a hessiana de G em α não é positiva definida.*

Demonstração: Em capítulo anterior foi mostrado que o conjunto Γ tem $r(r+1)/2$ graus de liberdade, logo dado $\alpha \in \Gamma$, há curvas por α com velocidade não nula. O resultado segue do corolário anterior. ■

Suponha-se que se queira utilizar o método de Newton para obter o ponto de mínimo da função ϵ dada na Equação 8.2.1. Assim, se teria que procurar o mínimo da função $G = \epsilon \circ L$. O método de Newton exigiria inverter a hessiana de G . Pelo corolário 9.2 conclui-se que ela não é inversível em diversos pontos, dificultando o uso do método de Newton e indicando que se deve procurar utilizar outro método. É isso que é feito. Propõe-se utilizar um método estocástico chamado Evolução Diferencial.

9.6 Método da evolução diferencial

Um dos algoritmos baseados em comportamento natural para estimação dos parâmetros de processos físicos é o algoritmo da evolução diferencial (ED). O algoritmo ED é robusto e tem rápida convergência na busca das soluções que minimizam a função custo. A estratégia de otimização desse algoritmo se baseia na evolução da população de candidatos a soluções que representam os parâmetros possíveis da função a ser otimizada. A evolução desses parâmetros acontece por meio de mecanismos conhecidos como *mutação*, *recombinação* e *seleção*. A ED é um algoritmo populacional, onde uma população de indivíduos (de tamanho NP) evolui ao longo de gerações, representadas por G . Dois parâmetros fundamentais (além de NP e de G) são o fator F — que controla o tamanho da mutação — e a taxa de recombinação (ou cruzamento) (CR).

A maioria dos trabalhos relacionados ao algoritmo ED utiliza valores fixos para F e CR . Em muitos casos, esses valores não garantem que o algoritmo terá um desempenho satisfatório em todo o seu processo de evolução. A utilização inadequada dos valores das taxas de cruzamento e mutação fixos pode causar convergência prematura do processo de estimação do ponto ótimo de um problema, assim não obtendo resultados satisfatórios. O algoritmo ED pode tornar-se mais rápido quando seus parâmetros referentes às taxas de cruzamento e mutação são ajustados de acordo com o comportamento de evolução da população, obtendo-se com isto um tempo computacional menor. Ademais, com o progresso do algoritmo, é comum que a população perca diversidade. Nestes casos, grandes populações podem implicar em altos tempos de computação de forma desnecessária.

O algoritmo ED inicializa com uma população escolhida aleatoriamente composta por NP vetores chamados indivíduos. Para um problema com M variáveis de projeto, cada vetor (indivíduo da população) possui M componentes. A evolução da população é inicializada com a operação de mutação, onde novos indivíduos (vetores modificados ou *vetores mutantes*, representados por $V(i)$, onde i é o índice do elemento na população) são gerados pela adição da diferença vetorial ponderada entre dois indivíduos da população a um terceiro indivíduo. A nova solução gerada pela mutação tem suas componentes “misturadas” (*crossover*) com as componentes de um indivíduo da população (definido como vetor alvo), para resultar no vetor chamado *vetor-tentativa*, representado por $U(i)$. Este processo de “misturar” as componentes é referido como cruzamento, recombinação ou *crossover*. Se o valor da função objetivo do vetor experimental for menor que o custo do vetor corrente ($P(i)$), então o vetor tentativa assume o lugar de $P(i)$ na população. Esta operação é chamada de seleção. Este processo é repetido a cada geração até que um critério de parada seja satisfeito [18]. No caso em questão, o critério de parada é que o número de gerações G seja igual ao máximo número de gerações ($totG$).

A estrutura da ED está apresentado no Algoritmo ???. Os valores dos parâmetros de controle empregados foram: $F = 0,5$, $CR = 0,9$, $NP = 100$ e $totG = 1 \times 10^5$.

AQUI ENTRA O ALGORÍTMO DA EVOLUÇÃO DIFERENCIAL QUE ESTÁ COMENTADO

Neste trabalho foi utilizada uma estratégia semelhante à proposta por [1] sobre como colocar “bons pontos” na população inicial. Dentre os NP indivíduos gerados aleatoriamente, um dos elementos da população inicial foi escolhido como sendo o resultado obtido pelo método SVD, ao qual deseja-se superar, obtendo-se um resultado melhor após a otimização.

É importante lembrar que o método da evolução (ED) é bastante demorado até que se encontre o vetor que minimiza a função-objetivo. Porém, esse passo é realizado apenas uma vez e, obtido o vetor ótimo, calcula-se a matriz \mathbf{C}^* (como será comentado no próximo capítulo) que será armazenada na base de dados do método de equilíbrio de fases. A partir daí, pode-se calcular e recalculer o equilíbrio de fases quantas vezes se queira e alterando as estimativas iniciais dadas, de maneira que o tempo computacional será bem menor quando comparado ao SVD. A Figura ?? apresenta, de forma esquemática, os passos realizados até que se calcule o equilíbrio líquido-vapor

e encontre-se a pressão de equilíbrio para cada temperatura no intervalo previamente escolhido. No próximo capítulo é apresentado o algoritmo para o equilíbrio de fases.

Capítulo 10

Algoritmo de redução segundo a nova abordagem

Neste capítulo apresenta-se como utilizar a aproximação de posto reduzido da matriz de interação binária para obter um sistema de equações de estado com dimensão reduzida.

Apresenta-se um algoritmo de redução análogo ao proposto pela abordagem segundo a norma de Frobenius no Capítulo 6, porém agora adaptado para a minimização na norma da energia.

10.1 Introdução

No capítulo anterior foi mostrado que existe $\chi^* = (\mu_1^*, \dots, \mu_r^*, \mathbf{w}_1^*, \dots, \mathbf{w}_r^*)$ que minimiza a função G , isto é, um dos vetores que representa a matriz \mathbf{C}^* que mais se aproxima da matriz de interação binária na norma da energia. Então,

$$\mathbf{C}^* = \sum_{j=1}^r \mu_j^* \mathbf{w}_j^* (\mathbf{w}_j^*)^t.$$

Como \mathbf{C}^* é simétrica então, uma vez determinada pela equação anterior, pode-se obter a decomposição espectral

$$\mathbf{C}^* = \sum_{j=1}^r \lambda_j \mathbf{v}_j (\mathbf{v}_j)^t,$$

onde \mathbf{v}_i 's são ortonormais.

Assim as equações de equilíbrios de fases (isofugacidades) e as equações de balanço material podem ser substituídas por um conjunto equivalente de $r + 1$ equações em $r + 3$ variáveis. [4] ressaltam que o número de graus de liberdade do problema é mantido, ou seja, são necessárias duas especificações (tipicamente temperatura e pressão em um problema de flash). As entradas do vetor \mathbf{Q} são chamados parâmetros de redução. Mais ainda, eles demonstram que, quando utilizada uma EDEC com regra de misturas VDW-1, a energia livre de Gibbs pode ser escrita conforme a Equação 5.1.5, de modo que a técnica de redução pode ser aplicada.

Em qualquer método de redução tem-se como ideia encontrar uma formulação diferente do problema, com base em um diferente conjunto de variáveis independentes, cujo número de variáveis seja menor, e de preferência muito menor, do que o número de variáveis do conjunto original. Vários procedimentos de redução, aplicados em problemas diversos, têm sido propostos por [7], [5], [10] e [8]. Em termos do cálculo de equilíbrio de fases, isto consiste em substituir as variáveis tradicionais (números de moles, frações molares, coeficientes de partição) por combinações lineares

das mesmas. Por conseguinte, a solução não é mais procurada no espaço composicional, mas no espaço reduzido definido pelas novas variáveis introduzidas.

Se, para o método de redução, a dimensionalidade do problema (número de variáveis independentes) é muito menor do que a dimensionalidade para métodos clássicos espera-se uma importante diminuição do esforço computacional [9].

10.2 Aplicação do método

Nesta abordagem, a redução é efetivamente conseguida pela decomposição espectral da matriz \mathbf{C}^* que melhor aproxima a matriz de interação binária \mathbf{C} , na norma da energia. A dimensionalidade do problema depende somente do número de parâmetros de redução $r + 1$ (onde r é o posto da matriz \mathbf{C}^* e 1 é devido ao parâmetro de covolume da mistura) e é independente do número de componentes N da mistura. Reduzindo-se a dimensionalidade desta matriz, reduzem-se também a dependência dos parâmetros a_m e ψ_i , visto que estes parâmetros estão escritos em função dos elementos da matriz \mathbf{C} e se utilizará em seu lugar a matriz \mathbf{C}^* , representada por sua decomposição espectral. O parâmetro b_m não sofre modificação, pois não depende de \mathbf{C} . Assim, estes parâmetros são os mesmos calculados para a fase vapor (onde não se aplica a redução).

ALGORITMO 3

- 1ª Etapa:** Montar a matriz \mathbf{W} , como descrito na seção 7.3.4;
- 2ª Etapa:** Montar a matriz de interação binária, \mathbf{C} ;
- 3ª Etapa:** Obter $\chi^* = (\mu_1^*, \dots, \mu_r^*, \mathbf{w}_1^*, \dots, \mathbf{w}_r^*)$ (que minimiza a função G , conforme a Equação 8.5.11) pelo método da evolução diferencial;
- 4ª Etapa:** Construir a matriz \mathbf{C}^* a partir de χ^* ;
- 5ª Etapa:** Diagonalizar a matriz \mathbf{C}^* utilizando o teorema espectral. Obter os autovetores de \mathbf{C}^* , \mathbf{v}_j , associados aos r autovalores não-nulos de \mathbf{C}^* , com $r = \text{posto}(\mathbf{C}^*) \leq N$, e aproximar a matriz de parâmetros de energia;
- 6ª Etapa:** Escrever o parâmetro de redução Q_k^L , $k = 1, \dots, r$ e b_m , que é dado por uma estimativa inicial;
- 7ª Etapa:** Fornecer estimativa inicial para a pressão, gerando o vetor de incógnitas ξ , que é o vetor \mathbf{Q}^L concatenado com b_m e a pressão;
- 8ª Etapa:** Calcular em função de \mathbf{Q}^L os valores de a_m e ψ_i na forma reduzida;
- 9ª Etapa:** Calcular os parâmetros de mistura dados em função do parâmetro de redução \mathbf{Q}^L . Estes parâmetros são A_m e B_m ;
- 10ª Etapa:** Calcular as raízes da equação cúbica, escolhendo a menor raiz (uma vez que a fase incipiente é a fase líquida, cálculo de ponto de orvalho);
- 11ª Etapa:** Calcular os coeficientes de fugacidade da fase líquida em função das coordenadas reduzidas;
- 12ª Etapa:** Calcular os coeficientes de fugacidade da fase vapor, via abordagem tradicional (sem coordenadas reduzidas), apresentado no Capítulo 4;
- 13ª Etapa:** Re-estimar a composição da fase líquida;
- 14ª Etapa:** Calcular o erro das equações de equilíbrio;
- 15ª Etapa:** Iterar via método Newton-Raphson multivariável para obter uma estimativa melhor para o parâmetro \mathbf{Q}^L e para pressão, de maneira que a norma da diferença entre dois valores de \mathbf{Q}^L consecutivos seja menor do que uma tolerância especificada.

1ª Etapa: A matriz da energia é construída por $\mathbf{W} = \mathbf{\Psi} \bullet \mathbf{J}$, onde a estrutura das matrizes $\mathbf{\Psi}$ e \mathbf{J} são descritas na seção 7.4.

Para o cálculo das entradas $\mathbf{\Psi}$ foi utilizado o método de integração de Monte Carlo, uma vez que os algoritmos usuais avaliam o integrando em uma grade regular, já o método de Monte Carlo permite escolher aleatoriamente os pontos em que o integrando é avaliado.

Para o cálculo da matriz \mathbf{J} , no caso isotérmico (sob temperatura constante e, portanto, sem integração), basta substituir os parâmetros da mistura utilizada e calcular as entradas da matriz. Para o caso não isotérmico, considera-se as seguintes relações [2]

$$\sqrt{a_i} = \sqrt{\frac{\Omega_a (RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \left(1 + S_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right)^2} = \sigma_i + \tau_i \sqrt{T},$$

onde $\sigma_i = \sqrt{\frac{\Omega_a}{P_{c_i}}} RT_{c_i} (1 + S_i)$ e $\tau_i = -\sqrt{\frac{\Omega_a T_{c_i}}{P_{c_i}}} R S_i$ não dependem da temperatura.

Logo, a integral de $\sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{a_k} \sqrt{a_l}$, com $i, j, k, l = 1 \dots N$, é dada por

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int_{T_1}^{T_2} \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{a_k} \sqrt{a_l} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\prod_{r=(i,j,k,l)} (\sigma_r + \tau_r \sqrt{T}) \right) dT \\ &= \sum_{r=0}^4 \frac{2\rho_r}{2+r} (T_2^{(2+r)/2} - T_1^{(2+r)/2}), \end{aligned}$$

onde

$$\rho_0 = \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l$$

$$\rho_1 = \tau_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l + \sigma_i \tau_j \sigma_k \sigma_l + \sigma_i \sigma_j \tau_k \sigma_l + \sigma_i \sigma_j \sigma_k \tau_l$$

$$\rho_2 = \tau_i \tau_j \sigma_k \sigma_l + \tau_i \sigma_j \tau_k \sigma_l + \tau_i \sigma_j \sigma_k \tau_l + \sigma_i \tau_j \tau_k \sigma_l + \sigma_i \tau_j \sigma_k \tau_l + \sigma_i \sigma_j \tau_k \tau_l$$

$$\rho_3 = \sigma_i \tau_j \tau_k \tau_l + \tau_i \sigma_j \tau_k \tau_l + \tau_i \tau_j \sigma_k \tau_l + \tau_i \tau_j \tau_k \sigma_l$$

$$\rho_4 = \tau_i \tau_j \tau_k \tau_l.$$

2ª Etapa: Análoga a 1ª etapa do Algoritmo 2 da seção 6.3;

3ª Etapa: Para uma mistura de N componentes e \mathbf{C} a matriz de interação binária, obtém-se $\chi^* = (\mu_1^*, \dots, \mu_r^*, \mathbf{w}_1^*, \dots, \mathbf{w}_r^*)$ tal que

$$\chi^* \text{ minimiza } G(\chi^*) = \epsilon(\mathbf{C}^*),$$

(conforme descrito na seção 8.5 do Capítulo 8) através do método da evolução diferencial. A estrutura da função ϵ é dada pelas Equações 7.4.17 e 7.4.18, para processos isotérmicos e não-isotérmicos, respectivamente.

Ao obter-se o vetor de menor custo e de acordo com o posto r da matriz de redução \mathbf{C}^* , tomam-se as r primeiras entradas como os autovalores e as demais entradas como os r vetores correspondentes de dimensão $N \times 1$.

4ª Etapa: Em seguida, constrói-se a matriz

$$\mathbf{C}^* = \sum_{j=1}^r \mu_j^* \mathbf{w}_j^* (\mathbf{w}_j^*)^t.$$

As próximas etapas são análogas as etapas do Algoritmo 2 da seção 6.3;

5ª Etapa: Análoga a 2ª etapa do algoritmo;

6ª Etapa: Análoga a 3ª etapa do algoritmo;

7ª Etapa: Análoga a 4ª etapa do algoritmo;

8ª Etapa: Análoga a 5ª etapa do algoritmo;

9ª Etapa: Análoga a 6ª etapa do algoritmo;

10ª Etapa: Análoga a 7ª etapa do algoritmo;

11ª Etapa: Análoga a 8ª etapa do algoritmo;

12ª Etapa: Análoga a 9ª etapa do algoritmo;

13ª Etapa: Análoga a 10ª etapa do algoritmo;

14ª Etapa: Análoga a 11ª etapa do algoritmo;

15ª Etapa: Análoga a 12ª etapa do algoritmo;

Capítulo 11

Voltando das variáveis reduzidas às
variáveis originais do problema

Capítulo 12

Resultados da aplicação para alguns exemplos de misturas

12.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para o cálculo do equilíbrio de fases utilizando o método da evolução diferencial, comparando-o ao método da decomposição em valores singulares e o método clássico (resolução das igualdades das fugacidades). Todos os programas foram implementados em linguagem Scilab 5.5 e rodados em uma máquina de processador Intel CoreTM i5–3337UCPU@1.80GHz, com 4,00GB de memória e sistema operacional Windows de 64 Bits.

As misturas utilizadas neste trabalho são denotadas por MHA5, MI e MHA5(2), de 5, 10 e 6 componentes, respectivamente e utiliza-se a equação cúbica de Peng-Robinson para exemplificar os métodos. A mistura MHA5(2) é uma modificação da mistura MHA5, como será comentado neste capítulo.

As Tabelas 12.1, 12.2 e 12.3, apresentam as propriedades das misturas utilizadas. Esses dados são obtidos experimentalmente e os parâmetros c_{C_1-j} são os valores dos coeficientes de interação binária da componente C_1 com os j componentes da mistura, com $j = 1, \dots, N$.

10cm

Tabela 12.1: Propriedades da mistura MHA5.

Componente	z	$T_{ci}(K)$	$P_{ci}(bar)$	ω_i	c_{C_1-j}
C_1	0	191,1	46,393	0,013	0
C_2	0,3977	305,6	48,926	0,105	0
C_3	0,2926	370,0	42,544	0,152	0
nC_4	0,1997	425,2	37,986	0,201	0,009770
nC_5	0,0713	469,6	33,731	0,252	0,011852
C_6	0,0369	507,7	30,287	0,290	0,013934
C_7	0	549,471	32,191	0,3178	0,016016
C_8	0	565,267	30,332	0,3428	0,018098

10cm

Tabela 12.2: Propriedades da mistura MI.

Componente	z	$T_{ci}(K)$	$P_{ci}(bar)$	ω_i	c_{C_1-j}
C_1	0,35	190,55	45,99	0,011	-
C_2	0,03	305,33	48,71	0,099	0
C_3	0,04	369,85	42,47	0,152	0
C_4	0,06	425,25	37,92	0,199	0,020
C_5	0,04	469,80	33,75	0,251	0,020
C_6	0,03	507,90	30,35	0,299	0,025
C_7	0,05	540,15	27,35	0,350	0,025
C_8	0,05	568,95	24,90	0,397	0,035
C_{10}	0,30	617,65	21,05	0,490	0,045
C_{14}	0,05	693,00	16,10	0,654	0,045

10cm

Tabela 12.3: Propriedades da mistura MHA5(2).

Componente	z	$T_{ci}(K)$	$P_{ci}(bar)$	ω_i	c_{C_1-j}
C_1	0,0018	191,1	46,393	0,013	0
C_2	0,3977	305,6	48,926	0,105	0
C_3	0,2926	370,0	42,544	0,152	0
nC_4	0,1997	425,2	37,986	0,201	0,009770
nC_5	0,0713	469,6	33,731	0,252	0,011852
C_6	0,0369	507,7	30,287	0,290	0,013934
C_7	0	549,471	32,191	0,3178	0,016016
C_8	0	565,267	30,332	0,3428	0,018098

12.2 Processo isotérmico

Para processos sob temperatura constante, chamados de processos isotérmicos, apresentam-se os resultados obtidos para cada mistura.

O valor especificado da temperatura foi de $T = 350$ K para as misturas MHA5 e $T = 565$ K para a mistura MI. A estimativa inicial para a pressão foi de $P = 20$ bar para ambas as misturas.

Os autovalores da matriz \mathbf{C} são calculados utilizando a decomposição em valores singulares (SVD). Considerando-se não só autovalores reais não nulos mas aqueles maiores (em valor absoluto) que uma tolerância especificada, ou seja, somente os autovalores não desprezíveis, tem-se para cada mistura os autovalores e seus respectivos autovetores. Em seguida, estes valores são comparados aos autovalores (chamados apenas de escalares), e seus respectivos autovetores (vetores), obtidos pela evolução diferencial (ED). Os valores obtidos são apresentados nas Tabelas 12.4 e 12.5, para uma dada temperatura constante.

12cm

Tabela 12.4: MHA5: autovalores maiores que 10^{-2} , com $T = 350$ K.

SVD	ED	SVD	ED
\mathbf{v}_1	\mathbf{w}_1	\mathbf{v}_2	\mathbf{w}_2
0,44529	0,44485	-0,79973	-0,79948
0,44848	0,44817	-0,17489	-0,17227
0,44761	0,44742	0,23617	0,23639
0,44742	0,44730	0,32377	0,32070
0,44724	0,44708	0,41136	0,41660
λ_1	μ_1	λ_2	μ_2
4,98580	4,99011	0,01900	0,01615

12cm

Tabela 12.5: MI: autovalores maiores que 0,03, com $T = 565$ K.

SVD	ED	SVD	ED
\mathbf{v}_1	\mathbf{w}_1	\mathbf{v}_2	\mathbf{w}_2
-0,31074	-0,31258	-0,80423	-0,80308
-0,31757	-0,31837	-0,18402	-0,18667
-0,31757	-0,31737	-0,18402	-0,18290
-0,31695	-0,31660	0,04364	0,03966
-0,31695	-0,31655	0,04364	0,04228
-0,31679	-0,31671	0,10056	0,10039
-0,31679	-0,31662	0,10056	0,10132
-0,31648	-0,31648	0,21439	0,22453
-0,31617	-0,31521	0,32823	0,32751
-0,31617	-0,31587	0,32823	0,32959
λ_1	μ_1	λ_2	μ_2
9,95735	9,96893	0,07065	0,07214

Nota-se que os autovalores e seus respectivos autovetores são bem próximos dos obtidos pelo SVD como descrevem as Tabelas 12.4 e 12.5. Para as duas misturas tem-se, respectivamente, o

valor da função erro, ϵ ,

$$\epsilon_{SVD} = 1,033 \times 10^{-10}, \quad (\text{MHA5}) \quad \epsilon_{ED} = 5,232 \times 10^{-11}, \quad (\text{MHA5})$$

$$\epsilon_{SVD} = 7,595 \times 10^{-8}, \quad (\text{MI}) \quad \epsilon_{ED} = 6,449 \times 10^{-8}, \quad (\text{MI})$$

que obtém valor menor com o método ED para ambas as misturas testadas.

12cm

Tabela 12.6: Pressão (bar), tempo de processamento (s) e erro percentual para MHA5 com $T=350$ K e tolerância no NRM de 10^{-6} .

Mistura	Clássico	SVD	ED
Pressão	14,219	14,203	14,210
T_p	0,13	0,12	0,10
Erro relativo	—	0,11620%	0,06167%

12cm

Tabela 12.7: Pressão (bar), tempo de processamento (s) e erro percentual para MI com $T=565$ K e tolerância no NRM de 10^{-6} .

Mistura	Clássico	SVD	ED
Pressão	27,232	26,576	27,259
T_p	0,33	0,29	0,27
Erro relativo	—	2,40998%	0,10043%

O tempo de processamento gasto para cada método, comparados ao método denotado por “clássico”, onde não se utiliza redução, podem ser observados (para as misturas citadas acima), nas Tabelas 12.6 e 12.7. Pode-se observar também as pressões obtidas por cada método e o erro percentual entre elas, que é calculado de acordo com a seguinte expressão:

$$\text{erro} = \left| \frac{P_{\text{novo}} - P_{\text{clássico}}}{P_{\text{clássico}}} \right| \times 100. \quad (12.2.1)$$

Nas Tabelas 12.6 e 12.7 observa-se que há um ganho de tempo com o método ED, embora não haja uma diferença tão grande se comparado ao SVD. Porém, o método ED obteve valores de pressão bem mais próximos das pressões obtidas pelo método clássico, mostrando-se mais acurado, com erro percentual das pressões menor.

Nas duas misturas testadas para os processos isotérmicos, foram obtidos dois autovalores e seus respectivos autovetores. Na tentativa de alcançar uma redução ainda maior, toma-se a mistura MI, por exemplo, para uma tolerância de autovalores maiores que 0,08. Com isso, tem-se um único autovalor e os resultados segundo a Tabela 12.8, onde observa-se que os autovalores e autovetores ainda são bem próximos. Nota-se que ainda é possível obter-se resultados muito próximos do método clássico aplicando uma redução ainda maior, com valor da função ϵ

$$\epsilon_{SVD} = 5 \times 10^{-7} \quad (\text{MI}), \quad \epsilon_{ED} = 4 \times 10^{-7} \quad (\text{MI}),$$

que ainda é menor com o método ED.

12cm

Tabela 12.8: MI: autovalores maiores que 0,08, com $T = 565K$.

SVD	ED
\mathbf{v}_1	\mathbf{w}_1
-0,31074	-0,30980
-0,31757	-0,31926
-0,31757	-0,31642
-0,31695	-0,31730
-0,31695	-0,31946
-0,31679	-0,31899
-0,31679	-0,31701
-0,31648	-0,31618
-0,31617	-0,31751
-0,31617	-0,31741
λ_1	μ_1
9,95735	9,92485

12cm

Tabela 12.9: Pressão (bar), tempo de processamento (s) e erro percentual para MI com $T=565$ K e tolerância no NRM de 10^{-6} .

Mistura	Clássico	SVD	ED
Pressão	27,232	28,257	27,223
T_p	0,25	0,21	0,17
Erro relativo	—	3,76524%	0,03258%

A pressão, o tempo de processamento e o erro percentual estão apresentados na Tabela 12.9. O erro percentual obtido por esse método ainda é menor que o obtido pelo SVD e o valor da pressão muito próximo ao apresentado pelo método clássico.

Na próxima seção, as misturas são testadas para o caso não-isotérmico, afim de avaliar o desempenho do método quando a temperatura varia.

Uma ponto importante aqui observado está relacionado a composição global da mistura MHA5, cuja soma das composições globais de todas as componentes não soma um. Isso foi mantido, mesmo com essa observação, a fim de comparar os métodos com a bibliografia utilizada, fonte de onde os dados foram retirados e por tanto mantidos. Isso pode ser perfeitamente observado na Tabela 12.1. Ainda assim, os resultados foram satisfatórios como observado acima, não gerando problemas na aplicação do método. Para tanto, montou-se uma nova mistura MHA5 com valor de C_1 diferente de zero, de forma que a soma da composição dê um. Como no caso isotérmico avalia-se apenas para uma temperatura constante, o teste com essa nova mistura será feito para o caso não-isotérmico, como será visto na próxima seção.

12.3 Processo não-isotérmico

Para processos não-isotérmicos, tem-se para cada mistura uma dada faixa de temperatura. Para a obtenção das curvas de ponto de orvalho, é feito um laço de temperaturas, obtendo-se a pressão de orvalho para cada temperatura especificada. Para o primeiro laço, é empregada uma estimativa

inicial conforme descrita na 3ª etapa do algoritmo do capítulo anterior. Para os pontos seguintes, o valor convergido do ponto anterior será a estimativa inicial para o ponto atual. Naturalmente, se os pontos forem próximos (e serão), a convergência deve ser acelerada. Para que se tenha uma boa possibilidade de convergência (com uma estimativa inicial que pode ser de baixa qualidade), deve-se utilizar, para o primeiro conjunto de iterações NRM (ou seja, para o primeiro ponto do laço), um passo pequeno (menor que um) na Equação 6.3.14 com a finalidade de tornar o andamento do método mais “lento” (e, naturalmente, sem convergência quadrática nas vizinhanças da raiz). Feito o primeiro conjunto de iterações e obtendo-se uma estimativa melhor para \mathbf{q} , pode-se agora utilizar um passo de valor 1,0 para as demais iterações. Os resultados para esta abordagem serão referenciados como método “ED” (evolução diferencial) e comparado aos métodos já utilizados anteriormente, chamados “SVD” (decomposição em valores singulares) e “clássico”.

O passo utilizado no método de NRM para a primeira iteração de acordo com cada método foi de 1,0 para as todas misturas testadas. Não houve a necessidade de diminuir o valor do passo na primeira iteração, uma vez que com passo 1,0 o método encontrou bons resultados, com menos esforço computacional. A faixa de variação da temperatura para todos os casos foi de 0, 1. Pode-se observar que a faixa de variação de temperatura é bem pequena em alguns casos. Isto porque, com uma estimativa inicial ruim, o primeiro ponto do laço obtido pelo primeiro conjunto de iterações NRM é ruim e, com faixas de variação de temperatura pequenas, muitos pontos são gerados e o “efeito” do primeiro NRM ruim tende a ser diluído dentre muitos pontos. Isto pode ser observado nas Figuras ?? e ??, onde têm-se, respectivamente, poucos pontos obtidos por uma variação maior de temperatura e muitos pontos quando se tem uma variação de temperatura pequena.

Conforme descrito para o processo isotérmico, calcula-se de forma análoga os autovalores e autovetores, agora para uma faixa de temperatura, como pode ser observado nas Tabelas 12.10 e 12.11. Pode-se notar que os autovalores, e seus respectivos autovetores, encontrados pelo método ED são próximos aos obtidos pelo SVD.

12cm

Tabela 12.10: MHA5: autovalores maiores que 10^{-2} , com $T = [350, 390]$ K.

SVD	ED	SVD	ED
\mathbf{v}_1	\mathbf{w}_1	\mathbf{v}_2	\mathbf{w}_2
0,44529	0,44528	-0,79973	-0,79982
0,44848	0,44838	-0,17489	-0,17505
0,44761	0,44759	0,23617	0,23644
0,44742	0,44746	0,32377	0,32713
0,44724	0,44720	0,41136	0,41295
λ_1	μ_1	λ_2	μ_2
4,98580	4,98481	0,01900	0,02050

Nota-se também que, para as duas misturas, o valor da função erro, ϵ , é menor com o método ED, com

$$\epsilon_{SVD} = 8,026 \times 10^{-8} \text{ (MHA5)}, \quad \epsilon_{ED} = 5,859 \times 10^{-8} \text{ (MHA5)},$$

$$\epsilon_{SVD} = 4,342 \times 10^{-8} \text{ (MI)}, \quad \epsilon_{ED} = 1,240 \times 10^{-9} \text{ (MI)}.$$

Comparando o método clássico para o equilíbrio de fases fluidas com o método SVD e o método ED, obtém-se, para cada uma das misturas utilizadas, o valor do tempo de processamento conforme

12cm

Tabela 12.11: MI: autovalores maiores que 0,03, com $T = [500, 565]$ K.

SVD	ED	SVD	ED
\mathbf{v}_1	\mathbf{w}_1	\mathbf{v}_2	\mathbf{w}_2
-0,31074	-0,31236	-0,80423	-0,80084
-0,31757	-0,31872	-0,18402	-0,18435
-0,31757	-0,31827	-0,18402	-0,16581
-0,31695	-0,31742	0,04364	0,04514
-0,31695	-0,31736	0,04364	0,03123
-0,31679	-0,31697	0,10056	0,11054
-0,31679	-0,31705	0,10056	0,11181
-0,31648	-0,31652	0,21439	0,21631
-0,31617	-0,31591	0,32823	0,32245
-0,31617	-0,31599	0,32823	0,30453
λ_1	μ_1	λ_2	μ_2
9,95735	9,94220	0,07065	0,08643

observado na Tabela 12.12, para uma dada faixa de temperaturas. Escolhe-se $T = [350; 390]$ para a mistura MHA5 e $T = [500; 565]$ para a mistura MI. Esta tabela mostra que o método ED, além de manter a acurácia dos resultados e obter menor valor para a função ϵ , é também mais eficiente no que se refere ao tempo de processamento para o cálculo do equilíbrio de fases quando a temperatura varia.

Para ambas as misturas manteve-se a estimativa inicial para a pressão $P_0 = 20$ bar. Os valores das pressões obtidas para cada temperatura da faixa escolhida geram o diagrama pressão-temperatura da curva de orvalho (onde a redução é calculada na fase líquida e a composição do vapor é conhecida a priori). As curvas são obtidas apenas para baixas pressões, gerando apenas a parte inferior da mesma. Utilizando-se valores maiores para estimativas iniciais da pressão é possível obter o ramo superior da curva (pontos de orvalho retrógrados), ou pode-se ainda gerar as curvas de pontos de bolha (onde a princípio a composição do líquido é conhecida e calcula-se a composição do vapor). Os diagramas podem ser observado nas Figuras ?? e ??.

Pode-se observar nos diagramas pressão-temperatura que as curvas produzidas pelo método clássico e pelo método ED são praticamente coincidentes. Ampliando-se uma faixa da curva gerada por cada mistura, conforme as Figuras ?? e ??, percebe-se que a curva gerada pelo método clássico fica totalmente coberta pela curva gerada pela ED, ficando inperceptível.

12cm

Tabela 12.12: Tempo de processamento, com tolerância no NRM de 10^{-6} .

Mistura	Clássico	SVD	ED
MHA5	26,87	14,28	13,29
MI	134,92	56,78	54,57

Os erros percentuais entre as pressões obtidas para as faixas de temperatura especificadas são apresentados nas Figuras ?? e ??, para as misturas MHA5 e MI, respectivamente. Em ambos os casos, vê-se claramente que o erro é bem menor utilizando o método ED, variando no máximo entre 0 e 0,3.

Mantendo-se a faixa de temperatura $T = [500; 565]K$, a estimativa inicial $P_0 = 10$ bar para a pressão e tolerância 10^{-6} no método de Newton para a mistura MI, tentou-se ainda mais uma redução selecionando apenas autovalores maiores que 0,08 (como feito no caso isotérmico). Os resultados são apresentados na Tabela 12.13, onde observa-se que os autovalores e autovetores obtidos pelo método ED são bem próximos aos obtidos pelo método SVD, com valor da função ϵ

$$\epsilon_{SVD} = 4,879 \times 10^{-9} \text{ (MI)}, \quad \epsilon_{ED} = 2,866 \times 10^{-10} \text{ (MI)},$$

que é bem menor com o método ED, mostrando que esse método é muito eficiente quando se deseja reduzir ainda mais a dimensão do problema. A curva de orvalho gerada pelo método ED ainda é bem próxima ao método clássico mesmo que com um único autolavor como mostra a Figura ?? . Isso pode ser melhor observado na Figura ?? ,

12cm

Tabela 12.13: MI: autovalores maiores que 0,08, com $T = [500, 565]K$.

SVD	ED
\mathbf{v}_1	\mathbf{w}_1
-0,31074	-0,31200
-0,31757	-0,31745
-0,31757	-0,31946
-0,31695	-0,31674
-0,31695	-0,31712
-0,31679	-0,31760
-0,31679	-0,31742
-0,31648	-0,31787
-0,31617	-0,31699
-0,31617	-0,31669
λ_1	μ_1
9,95735	9,93949

Para a terceira mistura MHA5(2), cujos dados são apresentados na Tabela 12.3, tem-se que a matriz de coeficientes de interação binária passa a contar com a componente C_1 , tornando-se uma matriz de ordem 6×6 , com a primeira linha e coluna relacionadas aos coeficientes de interação da componente C_1 com as demais componentes da mistura. Escolhe-se um valor para C_1 de 0,0018, tal que a soma da composição de todas as componentes seja igual a um. Desta forma, o problema pode ser contornado e pode-se observar que os resultados foram satisfatórios, não gerando problemas na aplicação do método. Manteve-se a faixa de variação da temperatura de 0,1, tolerância de 10^{-6} no método de Newton e o intervalo de temperatura $T = [350; 390]K$. Os resultados são apresentados a seguir.

Na Tabela 12.14 pode observar que os autovalores e os respectivos autovetores encontrados pelo método ED, são próximos aos obtidos pelo método SVD, mantendo a eficiência do método para essa nova mistura, uma vez que a função erro, ϵ , tem valores

$$\epsilon_{SVD} = 1,590 \times 10^{-8} \text{ (MHA5(2))}, \quad \epsilon_{ED} = 1,471 \times 10^{-8} \text{ (MHA5(2))},$$

para o método SVD e ED, respectivamente, e o diagrama pressão-temperatura gerado é apresentado na Figura ?? . Na Figura ?? , apresenta-se uma faixa ampliada do diagrama, onde pode-se observar que a curva gerada pelo método ED é mais próxima da curva gerada pelo método clássico. O tempo de processamento é apresentado na Tabela 12.15, onde observa-se que o tempo gasto pelo

12cm

Tabela 12.14: MHA5(2): autovalores maiores que 10^{-2} , com $T = [350, 390]$ K.

SVD	ED	SVD	ED
\mathbf{v}_1	\mathbf{w}_1	\mathbf{v}_2	\mathbf{w}_2
0,40662	0,40629	-0,77436	-0,79230
0,40905	0,40871	-0,12888	-0,13314
0,40905	0,40854	-0,12888	-0,12870
0,40839	0,40809	0,26027	0,26410
0,44824	0,40807	0,34321	0,32376
0,40810	0,40797	0,42614	0,43239
λ_1	μ_1	λ_2	μ_2
5.98817	5.99591	0.01944	0,01337

método ED é menor. Além de mais rápido, o método ED também teve erro relativo percentual da pressão menor, conforme mostra a Figura ??.

12cm

Tabela 12.15: Tempo de processamento, com tolerância no NRM de 10^{-6} .

Mistura	Clássico	SVD	ED
MHA5(2)	31,94	17,03	16,69

12.4 Conclusões

Neste trabalho são obtidos lugares geométricos de pontos de orvalho para misturas-testes (MHA5 e MI) empregando-se uma metodologia denominada técnica de redução com o método da evolução diferencial. O objetivo primário da técnica de redução é resolver um conjunto menor de equações algébricas não-lineares quando da resolução de problemas de equilíbrio líquido-vapor. Os resultados obtidos com a técnica de redução são comparados com aqueles produzidos por métodos clássicos (resolução das equações de isofugacidades) e com os obtidos pelo SVD, feito anteriormente por alguns autores.

Para todas as misturas-testes consideradas, a dimensionalidade do problema é reduzida; no entanto, esta redução parece ser mais vantajosa para o caso de misturas com mais componentes. Quanto maior o número de componentes, mais eficiente o método proposto deverá ser, em termos de tempo de computação.

Percebe-se também que o método se mostra bastante eficiente quando uma redução maior no posto da matriz \mathbf{C}^* é aplicada, considerando um número menor de autovalores e, seus respectivos autovetores, e isso também é mais vantajoso quando utiliza-se uma mistura com número maior de componentes.

Além de permitir que a dimensionalidade do problema seja reduzida, o método ED garante a manutenção da acurácia dos resultados. Mesmo desprezando-se um ou mais autovalores não nulos, as pressões de orvalho ficaram próximas àquelas produzidas com a metodologia clássica e superaram o SVD.

Embora as composições das fases incipientes não tenham sido apresentadas, elas estão imediatamente disponíveis após a convergência do método numérico (NRM) empregado na técnica de

redução.

As reduções nos tempos de computação podem ser extremamente significativas em problemas de escoamento com mudança de fases ou na simulação/projeto/otimização de separadores (por exemplo, colunas de destilação).

Um contribuição de grande importância desse trabalho, quanto à literaturas já disponíveis sobre o assunto [2], está associada ao formalismo matemático com dedução das equações e detalhamento de grande parte da metodologia utilizada, esmiuçando o conteúdo pesquisado para estudo e desenvolvimento deste trabalho. Isto será muito útil para os leitores interessados no assunto.

Como sugestões para trabalhos futuros, identificam-se:

- o estudo de outras misturas com número maior de componentes;
- a otimização dos códigos em Scilab;
- a geração de diagramas (P-T) completos, com a parte retrógrada da curva de pontos de orvalho e a curva de pontos de bolhas;
- testar o método para o caso de misturas com coeficientes de interação binária todos não nulos;
- a incorporação da metodologia em um simulador simplificado de colunas de destilação;
- o estudo e identificação de outras técnicas de redução neste tipo de problema;
- aplicação em outras áreas.

Bibliografia

- [1] ALI, M.; PANT, M.; ABRAHAM, A. Unconventional initialization methods for differential evolution. *Applied Mathematics and Computation*, Elsevier, v. 219, n. 9, p. 4474–4494, 2013.
- [2] GAGANIS, V.; VAROTSIS, N. An improved bip matrix decomposition method for reduced flash calculations. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 340, p. 63–76, 2013.
- [3] GOLUB, G. H.; HOFFMAN, A.; STEWART, G. W. A generalization of eckart-young-mirsky matrix approximation theorem. *Linear Algebra and Applications*, v. 88/89, p. 317–327, 1987.
- [4] HENDRIKS, E.; BERGEN, A. V. Application of a reduction method to phase equilibria calculations. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 74, p. 17–34, 1992.
- [5] HENDRIKS, E. M. Reduction theorem for phase equilibrium problems. *Industrial engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 27, n. 9, p. 1728–1732, 1988.
- [6] MARKOVSKY, I.; HUFFEL, S. V. Left vs right representations for solving weighted low-rank approximation problems. *Linear algebra and its applications*, Elsevier, v. 422, n. 2, p. 540–552, 2007.
- [7] MICHELSEN, M. L. Simplified flash calculations for cubic equations of state. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, ACS Publications, v. 25, n. 1, p. 184–188, 1986.
- [8] NICHITA, D. V. A reduction method for phase equilibrium calculations with cubic equations of state. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, SciELO Brasil, v. 23, n. 3, p. 427–434, 2006.
- [9] NICHITA, D. V. Phase envelope construction for mixtures with many components. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 22, n. 1, p. 488–495, 2007.
- [10] NICHITA, D. V.; MINESCU, F. Efficient phase equilibrium calculation in a reduced flash context. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 82, n. 6, p. 1225–1238, 2004.
- [11] PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, ACS Publications, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- [12] PITZER, K. S. et al. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. ii. compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization1. *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, n. 13, p. 3433–3440, 1955.
- [13] REDLICH, O.; KWONG, J. N. On the thermodynamics of solutions. v. an equation of state. fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1949.

- [14] SMITH, J.; NESS, H. V.; ABBOTT, M. *Introducao a termodinamica da engenharia quimica*. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- [15] SMITH, J. M. et al. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. [S.l.]: LTC, 2000.
- [16] SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.
- [17] SREBRO, N.; JAAKKOLA, T. Weighted low-rank approximations. In: *Proceedings of the Twentieth International Conference on Machine Learning (ICML-2003)*. Washington, DC, USA: [s.n.], 2003.
- [18] STORN, R.; PRICE, K. Left vs right representations for solving weighted low-rank approximation problems. *Journal of Global Optimization*, Kluwer Academic Publishers, v. 11, n. 4, p. 341–359, 1997.
- [19] TERRON, L. R. *Termodinâmica química aplicada*. São Paulo: [s.n.], 2009.
- [20] WAALS, J. D. Van der. *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand*. [S.l.]: Sijthoff, 1873.