



# **Desenvolvimento e Aplicação de Interface Gráfica para Cálculos com a PC-SAFT Polar Truncada**

**Isaque da Silva Gonçalves**

## **Monografia em Engenharia Química**

**Orientadores**

**Prof. Ana Mehl, D. Sc.**

**Prof. Márcio Luís Lyra Paredes, D. Sc.**

**Shayane Pereira de Magalhães, D. Sc.**

**Outubro de 2022**

# **DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE INTERFACE GRÁFICA PARA CÁLCULOS COM A PC-SAFT POLAR TRUNCADA**

*Isaque da Silva Gonçalves*

Monografia em Engenharia Química ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Argimiro Resende Secchi, D. Sc.

---

Papa Matar Ndiaye, D. Sc.

Orientado por:

---

Ana Mehl, D. Sc.

---

Márcio Luís Lyra Paredes, D. Sc.

---

Shayane Pereira de Magalhães, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2022

Gonçalves, Isaque da Silva.

Desenvolvimento e aplicação de interface gráfica para cálculos com a PC-SAFT polar truncada/Isaque da Silva Gonçalves. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

xi, 72 p.

(Monografia) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022. Orientadores: Ana Mehl e Márcio Luís Lyra Paredes e Shayane Pereira de Magalhães.

1. PC-SAFT. 2. tPC-PSAFT. 3. Equação de Estado. 4. Python. 5. Interface Gráfica. 6. PCP-SAFTware. 7. Monografia. (Graduação UFRJ/EQ). 8. Ana Mehl. 9. Márcio Luís Lyra Paredes. 10. Shayane Pereira de Magalhães. I. Desenvolvimento e Aplicação de Interface Gráfica para Cálculos com a PC-SAFT Polar Truncada.

Dedico a presente monografia aos meus pais: Vera Lucia e Francisco, por sempre acreditarem em mim, mesmo quando as probabilidades e eventualidades me fizeram negar o crível; por investirem em mim, por todos os períodos certos e incertos; por me darem o alicerce que preciso, quando todo o mundo se inunda em instabilidades e, acima de tudo, por me amarem incondicionalmente. Dedico ao meu irmão: Rafael, por ser minha inspiração e por iniciar uma batalha pela vida no desenvolver deste trabalho. E por fim, dedico à minha avó: Laura, por sempre ter sido uma entusiasta das minhas conquistas e por celebrar este momento de onde estiver.

"O impossível não é um fato, é apenas uma opinião."

Mario Sergio Cortella

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus do Universo por ter me dado forças e saúde para completar essa etapa de forma tão maravilhosa e gratificante.

Aos meus pais: Vera Lucia Gonçalves e Francisco Gonçalves por me darem toda a estrutura, bem como pela paciência e cuidados a mim dirigidos. Sei que não teria conseguido sem a ajuda imensurável de vocês. Agradeço de todo o meu coração.

Ao meu irmão, Rafael Gonçalves, por ter me inspirado ainda na minha adolescência a encarar a Química como uma carreira.

Aos amigos que restaram do Curso Técnico em Química no IFRJ, em especial ao Vinicius Madriaga, que é um exemplo de pesquisador e uma pessoa excepcional, ao Filipe Soares, que é uma das pessoas mais hilárias que conheço e pelo auxílio em testar o embrião daquilo que viria a se tornar o presente trabalho e ao Matheus Marques, por ter sido o guia turístico do meu início na UFRJ e me apresentado à Escola de Química e àquilo que se tornaria a minha Iniciação Científica.

À Professora Ana Mehl, que praticamente me adotou como seu aluno de IC e apresentou ao Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo (LRAP), onde sou feliz em fazer ciência e do qual me orgulho de fazer parte.

Ao Professor Paulo Couto por fornecer meios que permitissem o desenvolvimento de trabalhos excepcionais no LRAP. Aos integrantes do CFC Team: Daniela Costa, David Santos, Anete Coelho, Mônica Santanna, Marcelo Mello, Carlos Santos e Arthur Warlen, por promoverem um ambiente de grande aprendizado para mim. Em especial, à Shayane Magalhães por ter sido uma grande incentivadora para a idealização desse trabalho. Também aproveito para expressar enorme gratidão ao Professor Márcio Paredes, sendo um privilégio trabalhar com tamanho ícone da Termodinâmica, especialmente por não hesitar em esclarecer as mais diminutas dúvidas de minha parte.

Aproveito para agradecer aos motoristas das infinitas caronas que peguei pelo grupo Caronas Fundão Nilópolis, por fazerem a diferença no dia-a-dia de quem precisa se locomover até a UFRJ em um sistema de transporte público tão ineficaz e exaustivo. Falando de caronas, agradeço ao meu clube de caronas oficial dessa minha jornada na UFRJ: ao Diego Barcellos, por ser o motorista de fuga mais ágil que conheço; à Priscila Quartarone, por ser sempre a minha companhia do banco da frente nas caronas; à Jaqueline Veloso, pelas conversas mais hilárias; e à Ana Maria Ferreira, pela alegria contagiante.

Por último e não menos importante, agradeço a mim por ter chegado até aqui.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

## **DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE INTERFACE GRÁFICA PARA CÁLCULOS COM A PC-SAFT POLAR TRUNCADA**

Isaque da Silva Gonçalves

Outubro, 2022

Orientadores: Prof. Ana Mehl, D. Sc.

Prof. Márcio Luís Lyra Paredes, D. Sc.

Shayane Pereira de Magalhães, D. Sc.

O uso de técnicas de recuperação avançada de petróleo causa mudanças significativas na composição e nas propriedades volumétricas do fluido de reservatório seja pela adição de CO<sub>2</sub> e/ou água ou pelas variações na pressão e/ou na temperatura. A exploração da camada do pré-sal brasileiro delimitou novos extremos de composição e de condições operacionais em que dados experimentais são escassos. Dentre as principais ferramentas utilizadas para prever o impacto de tais mudanças, se encontram as equações de estado. A PC-SAFT, uma das equações de estado moleculares de maior aplicabilidade na indústria de petróleo, foi expandida para contemplar interações polares e polares induzidas através de expressões contendo integrais truncadas, gerando-se assim a tPC-PSAFT. Essa versão polar truncada exige conhecimento de programação para sua implementação e os registros desta na literatura não são claros quanto ao uso de regras de mistura. O objetivo do presente trabalho é construir uma interface gráfica executável que possibilite cálculos mais acessíveis e rápidos com a tPC-PSAFT em um único código. Nomeada como PCP-SAFTware, sua construção foi realizada em linguagem Python com uso da biblioteca Tkinter e é de acesso livre. Resultados advindos do PCP-SAFTware foram compatíveis com dados do NIST e do DWSIM, validando-se a interface gráfica. Os parâmetros foram estimados pela minimização de resíduos em função da densidade e das pressões de saturação para substâncias puras utilizando-se a otimização por enxame de partículas e da densidade para misturas utilizando-se o algoritmo de Nelder-Mead. O ajuste do modelo aos dados de densidade de dois hidrofluorocarbonetos forneceu desvios absolutos médios em torno de 1,5%. Realizada pelo PCP-SAFTware, a correção da parametrização errônea da tPC-PSAFT para o gás nitrogênio publicada na literatura melhorou o desempenho do modelo, superando a PC-SAFT na detecção do ponto crítico. A estimação de parâmetros de interação binária do sistema ternário dióxido de carbono + n-heptano + n-dodecano, gerou desvios absolutos médios de 0,5% em densidade. A tPC-PSAFT se consolida como uma melhoria da PC-SAFT, visto que o efeito do truncamento dos termos polares é amenizado pela adição de um parâmetro a mais na modelagem de dados. O PCP-SAFTware se mostrou uma ferramenta útil que diminuiu a distância entre o usuário e o dado desejado por uma interface intuitiva e de fácil utilização, tendo vasta aplicabilidade na parametrização de substâncias e de misturas, bem como na descrição de dados experimentais.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1	A Equação de Estado tPC-PSAFT . . . . .	5
2.1.1	Termo de Referência de Cadeia Rígida . . . . .	6
2.1.2	Termo de Dispersão . . . . .	6
2.1.3	Termo de Interação Polar . . . . .	8
2.1.4	Termo de Interação Polar Induzida . . . . .	10
2.2	Cálculo de Propriedades Termodinâmicas . . . . .	11
2.2.1	Pressão . . . . .	11
2.2.2	Coefficiente de Fugacidade . . . . .	11
2.3	Implementações da Equação de Estado . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>13</b>
3.1	Desenvolvimento de Expressões da tPC-PSAFT . . . . .	13
3.2	Construção da Interface Gráfica – O PCP-SAFTware . . . . .	14
3.2.1	Pressão . . . . .	14
3.2.2	Densidade . . . . .	14
3.2.3	Ponto de Bolha (BOL-P) . . . . .	16
3.2.4	Ponto de Orvalho (ORV-P) . . . . .	16
3.2.5	Estimação de Parâmetros . . . . .	19
3.3	Ponto Crítico - Substância Pura . . . . .	22
3.4	Validação da Interface Gráfica . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>25</b>
4.1	O PCP-SAFTware . . . . .	25
4.2	Validação da Interface Gráfica . . . . .	26
4.2.1	Termos da PC-SAFT . . . . .	26



	viii
4.2.2	Termos da tPC-SAFT . . . . . 27
4.3	Estimação de Parâmetros . . . . . 29
4.3.1	Substâncias Puras . . . . . 29
4.3.2	Misturas – Dióxido de Carbono + n-Heptano + n-Dodecano . . . . . 33
4.3.3	Desempenho Computacional . . . . . 36
4.4	Influência do Termo Polar . . . . . 37
<b>5</b>	<b>Conclusão . . . . . 39</b>
<b>Apêndices</b>	
<b>A Expressões Desenvolvidas para os Termos Polares da tPC-PSAFT</b>	
A.1	Fator de Compressibilidade $Z$ . . . . .
A.1.1	Termo Polar . . . . .
A.1.2	Termo Polar Induzido . . . . .
A.2	Coefficiente de Fugacidade $\phi$ . . . . .
A.2.1	Termo Polar . . . . .
A.2.2	Termo Polar Induzido . . . . .
A.3	Derivadas Adicionais . . . . .
<b>B Manual do PCP-SAFTware</b>	
<b>C Dados Experimentais e Calculados</b>	
C.1	Dióxido de Carbono . . . . .
C.2	Nitrogênio . . . . .
C.3	Metano + n-Butano . . . . .

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

EdE	Equação de Estado
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
LRAP	Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo
NIST	National Institute of Standards and Technology
NM	Nelder-Mead
OEP	Otimização por Enxame de Partículas
PC-PSAFT	Perturbed-Chain Polar Statistical Associating Fluid
PC-SAFT	Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid
PVT	Pressão-Volume-Temperatura
PR	Peng/Robinson
RK	Redlich/Kwong
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
SRK	Soave/Redlich/Kwong
tPC-PSAFT	Truncated Perturbed-Chain Polar Statistical Associating Fluid

## NOMENCLATURA

### LETRAS LATINAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Dimensão</b>
$A$	Energia livre de Helmholtz	$M L^2 T^{-2}$
$\tilde{a}$	Energia livre de Helmholtz reduzida	1
$d$	Diâmetro de segmento dependente da temperatura	L
$f_i$	Fugacidade, espécie $i$ pura	$M L^{-1} T^{-2}$
$\hat{f}_i$	Fugacidade, espécie $i$ em solução	$M L^{-1} T^{-2}$
$g$	Função de distribuição radial	$M L^{-1} T^{-2}$
$K_i$	Constante de equilíbrio líquido-vapor, espécie $i$	1
$k_B$	Constante de Boltzmann	$M L^2 T^{-2} K^{-1}$
$k_{ij}$	Parâmetro de interação binária	1
$M$	Massa molar	$M N^{-1}$
$m$	Número de segmentos por cadeia	1
$N$	Número total de moléculas	1
$N_{Av}$	Número de Avogadro	$N^{-1}$
$P$	Pressão absoluta	$M L^{-1} T^{-2}$
$P_i^{sat}$	Pressão de vapor de saturação, espécie $i$	$M L^{-1} T^{-2}$
$Q_i$	Momento quadrupolar, espécie $i$ pura	$L^2 T I$
$\tilde{Q}$	Momento quadrupolar reduzido da mistura	1
$R$	Constante dos gases	$M L^2 T^{-2} K^{-1}$
$T$	Temperatura	K
$\tilde{T}$	Temperatura reduzida	1
$V$	Volume	$L^3$
$x_i$	Fração molar, espécie $i$ , fase líquida	1
$y_i$	Fração molar, espécie $i$ , fase vapor	1
$Z$	Fator de compressibilidade	1

### LETRAS GREGAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Dimensão</b>
$\alpha_i$	Polarizabilidade, espécie $i$ pura	$M^{-1} T^4 I^2$
$\tilde{\alpha}$	Polarizabilidade reduzida da mistura	1
$\epsilon$	Profundidade do poço de potencial	$M L^2 T^{-2}$
$\eta$	Fração de empacotamento	1
$K$	Razão de diâmetros de segmento	1
$\lambda$	Fator de largura do poço de potencial	1

$\mu_i$	Momento dipolar, espécie $i$ pura	L T I
$\mu_k$	Potencial químico, espécie $k$	M L <sup>2</sup> T <sup>-2</sup> N <sup>-1</sup>
$\tilde{\mu}$	Momento dipolar reduzido da mistura	1
$\rho$	Densidade	M L <sup>-3</sup> ou N L <sup>-3</sup>
$\sigma$	Diâmetro de segmento independente da temperatura	L
$\phi_i$	Coefficiente de fugacidade, espécie $i$ pura	1
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidade, espécie $i$ em solução	1

**SOBRESCRITOS**

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
$l$	Denota fase líquida
$R$	Denota propriedade termodinâmica residual
$v$	Denota fase vapor

**SUBSCRITOS**

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
$c$	Denota propriedade termodinâmica crítica
$M$	Denota propriedade termodinâmica mássica
$m$	Denota propriedade termodinâmica molar

## CAPÍTULO

## 1

## INTRODUÇÃO

A grande demanda global de óleo e a dependência da matriz energética mundial em relação aos combustíveis fósseis fomenta a indústria petrolífera. Tratando-se de fontes de energia não renováveis, a otimização do processo de produção de reservatórios de petróleo é alvo constante do setor. O emprego de técnicas de recuperação avançada de petróleo (RAP) tais quais o inchamento com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e a injeção alternada de água e gás (do inglês WAG para *Water Alternating Gas*) eleva o rendimento da produção, mas também promove mudanças nas propriedades volumétricas e de escoamento do óleo, facilitando a operacionalização da recuperação do fluido (SPEIGHT, 2016).

A iniciativa de se explorar reservatórios da camada do pré-sal brasileiro demarcou novas composições e condições operacionais de pressão e temperatura em que a disponibilidade de dados de densidade e de equilíbrio de fases na literatura ainda é limitada (ANP, 2020). Predizendo-se o volume molar de determinado fluido de reservatório para diferentes condições de pressão e temperatura, é possível dimensionar a quantidade produzida e otimizar logísticas de armazenamento e de transferência de produto.

As densidades mássica e molar, definidas como o recíproco dos volumes específico e molar, respectivamente, são propriedades termodinâmicas importantes para a análise PVT de fluidos de reservatório. O equilíbrio de fases é capaz de descrever o produto advindo de separadores, destiladores e vasos *flash*, vastamente empregados no refino. O uso de equações de estado (EdE) para a obtenção de propriedades termodinâmicas chave é comum na indústria de petróleo por serem ferramentas clássicas que fornecem resultados razoáveis, em sua grande maioria.

Segundo Smith, van Ness e Abbott (2018), EdEs são relações analíticas de forma  $f(P, V, T, x) = 0$  capazes de fornecer várias outras propriedades termodinâmicas além de descrever equilíbrios de fase. Partindo da EdE de Gás Ideal, demais equações foram desenvolvidas e classificadas em viriais, multiparamétricas, cúbicas e moleculares (KONTOGEOORGIS *et al.*, 2020).

As EdEs moleculares englobam a família de equações do tipo SAFT e são baseadas em termodinâmica estatística para modelar interações intermoleculares e fornecer propriedades

termodinâmicas factíveis com as observadas experimentalmente. Uma das mais referenciadas equações do tipo SAFT atualmente é a Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada (PC-SAFT), desenvolvida em 2001, e que é amplamente empregada para prever propriedades de fluidos de reservatório e de demais fluidos relevantes para a indústria de petróleo.

A PC-SAFT é uma EdE que contém muitas expressões matemáticas cuja implementação exige certo conhecimento da linguagem de programação de ambientes matemáticos bem como o bom uso de comandos de repetição para a construção de rotinas de cálculo eficazes e que demandem mínimo esforço computacional. Alguns simuladores, dentre os quais o PVTsim e o DWSIM, possibilitam o uso da PC-SAFT para prever algumas propriedades, além disso, algumas implementações independentes estão disponíveis na literatura dentre as quais estão a planilha de Microsoft Excel de Alin (2018) e a rotina MATLAB de Martín *et al.* (2011).

Em 2006, a PC-SAFT foi estendida para fluidos polares contendo momentos dipolares e/ou quadrupolares, aumentando-se ainda mais a gama de expressões e regras de mistura para a obtenção de dados a partir da EdE. Essa modificação mais recente ainda não foi tão amplamente explorada na literatura quanto a sua antecessora, havendo dificuldades na validação de cálculos e, por conseguinte, a implementação desta variante da PC-SAFT. Com o presente cenário, surgiu a necessidade de se construir uma interface gráfica que tornasse os cálculos com a PC-SAFT polar mais acessíveis e práticos.

Logo, o objetivo do presente trabalho é desenvolver uma interface gráfica que permita ao usuário realizar cálculos termodinâmicos com respeito às propriedades PVT com a PC-SAFT com termos polares não associativos bem como que permita universalizar a implementação desta EdE na literatura, além de aplicar a interface gráfica para modelagem e obtenção de dados PVT.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: o **Capítulo 2** se trata de uma revisão bibliográfica sobre equações de estado, especificando a abordada na interface gráfica proposta e suas implementações computacionais documentadas na literatura. O **Capítulo 3** descreve todas as etapas do trabalho que resultaram na interface gráfica. Em seguida, o **Capítulo 4** dispõe todos os resultados obtidos e a discussão associadas a estes. Por fim, as conclusões do trabalho estão contidas no **Capítulo 5**.

## CAPÍTULO

## 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Smith, van Ness e Abbott (2018), cientistas desenvolveram um conhecimento experimental redutivo do comportamento PVT de gases em condições moderadas de pressão e temperatura no século XVIII, o que levou à primeira EdE documentada – a dos Gases Ideais. A equação descrita como  $PV_m = RT$  estabelece que a pressão  $P$ , o volume molar  $V_m$  e a temperatura  $T$  estão relacionadas por uma constante  $R$ . Tamanha relação é capaz de descrever adequadamente propriedades volumétricas de gases para condições de  $T$  e  $P$  próximas à ambiente. Desvios são mínimos a baixas pressões e altas temperaturas, porém se tornam mais significativos a pressões elevadas e temperaturas menores que a ambiente.

Para que isotermas de gases fossem descritas com maior acurácia, foi proposto que o produto  $PV_m$  fosse expresso analiticamente por uma série de potências em  $P$ . Esse tipo de EdE é chamada de equação do virial (**Equação 2.1**) e é baseada em mecânica estatística, onde cada um dos coeficientes da série de potências se refere a contribuições de interações entre moléculas (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2018).

$$PV_m = a + bP + cP^2 + \dots \quad (2.1)$$

Pensando-se em um modelo que pudesse descrever o comportamento PVT de ambas as fases líquida e vapor, surgem as EdEs cúbicas, de expressões generalizadas pela **Equação 2.2**. A primeira e amplamente referenciada EdE cúbica (**Equação 2.3**) foi proposta por Johannes Diderik van der Waals em 1873, contando com um termo atrativo  $a/V_m^2$  e considerando que moléculas possuem um tamanho finito definido por  $b$ . Outras EdEs cúbicas importantes e utilizadas até a atualidade incluem a de Redlich-Kwong (RK), de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e de Peng-Robinson (PR) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2018).

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{(V_m + \epsilon b)(V_m + \sigma b)} \quad (2.2)$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.3)$$

Em 1990, Chapman *et al.* (1990) desenvolveram uma EdE estruturada na soma de três termos de energia livre de Helmholtz referentes ao segmento de Lennard-Jones, à cadeia e à associação para descrever propriedades de líquidos associativos. O embasamento teórico dessa EdE consiste na aplicação da teoria de perturbação termodinâmica de primeira ordem de Wertheim descritas nos seus trabalhos de 1984b a 1986a. Chapman *et al.* denominaram a própria abordagem de Teoria de Fluidos de Associação Estatística (SAFT) – do inglês: *Statistical Associating Fluid Theory*, dando origem a uma série de equações subsequentes que compõem a família de EdEs moleculares.

No ano seguinte, Huang e Radosz estenderam a EdE SAFT para vários fluidos reais, tornando-a aplicável para prever propriedades de diversos hidrocarbonetos, álcoois, ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas, aminas e polímeros. Essa EdE é uma das representantes mais importantes da família SAFT por ser utilizada na indústria química e uma das referências para equações sucessoras.

Outra contribuição importante ocorreu no trabalho de Gross e Sadowski (2001), onde foi desenvolvida uma EdE do tipo SAFT com uma nova expressão para a dispersão de cadeias, além de terem modelado parâmetros de alcanos lineares em função da massa molar destes. Gross e Sadowski nomearam a abordagem de Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada (PC-SAFT) devido à referência para a teoria de perturbação termodinâmica aqui ser um fluido de cadeia rígida e não mais moléculas esféricas como era abordada na SAFT.

Partindo da PC-SAFT original, Karakatsani, Spyriouni e Economou estenderam a equação para fluidos polares contendo momento dipolar em 2005 e, posteriormente, em 2006, para fluidos quadrupolares. O trabalho de Karakatsani e Economou (2006) gerou duas equações similares que diferem quanto à precisão dos termos de interação polar: uma utiliza expressões integradas na forma de séries de potências enquanto a outra trunca esse termo, gerando expressões mais simples. A referida versão truncada foi nomeada como tPC-PSAFT, melhor descrita como a Teoria Estatística Truncada de Fluidos Polares Associativos com Cadeia Perturbada e que é a abordada no presente trabalho.

Desde então, poucos trabalhos se dedicaram a usar a tPC-PSAFT como um modelo para tentar descrever dados experimentais. Song *et al.* (2014b) utilizaram a tPC-PSAFT para reproduzir densidades experimentais do sistema  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ , utilizando termos associativos para a água. Trabalhos posteriores como os de Song *et al.* (2014a) e Zhang *et al.* (2015) se utilizaram da EdE sem termos associativos para modelar sistemas  $\text{CO}_2+n\text{-C}_{10}$  e  $\text{CO}_2+n\text{-C}_{14}$ , respectivamente.

A implementação empregada nos trabalhos abordando misturas contendo  $\text{CO}_2$  e hidrocarbonetos era de grande interesse para a validação da interface gráfica, entretanto, alguns detalhes sobre a construção da tPC-PSAFT nesses artigos foram omitidos. A descrição de quais regras de mistura para os termos de interação polar foram utilizadas, bem como o uso correlações para parâmetros de interação binária que culminavam em resultados incompatíveis com o que foi relatado nos artigos, impossibilitaram uma checagem clara dos resultados e, por conseguinte, da implementação realizada. Tal inconveniente gera a necessidade de uma implementação



unificadora da tPC-PSAFT tal qual a que se propõe com a interface desenvolvida.

## 2.1 A EQUAÇÃO DE ESTADO tPC-PSAFT

Conforme descrito por Gross e Sadowski (2001), o modelo molecular no qual a PC-SAFT original é baseada considera que as moléculas são constituídas por segmentos esféricos. O potencial de interação entre dois segmentos esféricos,  $u$ , de uma cadeia distantes entre si em  $r$  é dado por uma modificação de um poço de potencial quadrado conforme a **Equação 2.4**.

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{se } r < (\sigma - s_1) \\ 3\epsilon & \text{se } (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\epsilon & \text{se } \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{se } r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (2.4)$$

Dentre os parâmetros da função que descreve o potencial de interação entre segmentos estão o diâmetro de segmento independente da temperatura  $\sigma$ , a profundidade  $\epsilon$  e a largura  $\lambda$  do poço de potencial. Além disso, Gross e Sadowski (2001) assumem que  $s_1/\sigma = 0,12$ .

Para descrever o diâmetro da colisão efetiva dos segmentos ( $d$ ) sob o potencial supracitado, considera-se um fluido composto por esferas rígidas e tangentes entre si como referência, obtendo-se a **Equação 2.5** para o componente  $i$ :

$$d(T) = \int_0^\sigma \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{k_B T}\right) \right] dr \implies d_i(T) = \sigma_i \left[ 1 - 0,12 \exp\left(-3\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \right] \quad (2.5)$$

A EdE fornece a energia livre de Helmholtz residual ( $A^R$ ), tendo sido definida em termos de quantidades reduzidas  $\tilde{a}^R$ :

$$\tilde{a}^R = \frac{A^R}{Nk_B T} \quad (2.6)$$

Enquanto a PC-SAFT utiliza somente as contribuições de referência de cadeia rígida  $\tilde{a}^{\text{hc}}$  e de dispersão  $\tilde{a}^{\text{disp}}$  para o cálculo de  $\tilde{a}^R$ , a tPC-PSAFT de Karakatsani e Economou (2006), sem termos de associação, inclui outras duas contribuições referentes a interações polares  $\tilde{a}^{\text{polar}}$  e polar induzidas  $\tilde{a}^{\text{ind}}$ . Desta forma, a expressão completa da energia livre de Helmholtz residual é descrita pela **Equação 2.7**.

$$\tilde{a}^R = \tilde{a}^{\text{hc}} + \tilde{a}^{\text{disp}} + \tilde{a}^{\text{polar}} + \tilde{a}^{\text{ind}} \quad (2.7)$$

Cada uma das quatro contribuições e as expressões matemáticas associadas estão descritas a seguir.

### 2.1.1 TERMO DE REFERÊNCIA DE CADEIA RÍGIDA

Para o cálculo de  $\tilde{a}^{\text{hc}}$ , algumas definições são necessárias. Para um sistema qualquer contendo  $N_c$  componentes, estabelecem-se termos recorrentes nas contribuições da PC-SAFT original dentre os quais estão o conjunto de  $\zeta_n$ s (**Equação 2.8**) e o número médio de segmentos  $\bar{m}$  (**Equação 2.9**).

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6}\rho \sum_i^{N_c} x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (2.8)$$

$$\bar{m} = \sum_i^{N_c} x_i m_i \quad (2.9)$$

Onde  $\rho$  se refere à densidade numérica total de moléculas e é obtida a partir da densidade molar  $\rho_m$  e da densidade mássica  $\rho_M$  a partir da **Equação 2.10**.

$$\rho = \rho_m N_{\text{Av}} = \left( \frac{\rho_M}{M} \right) N_{\text{Av}} \quad (2.10)$$

Em que  $N_{\text{Av}}$  é a constante de Avogadro e  $M$  a massa molar do fluido abordado.

A contribuição de referência inclui a energia livre de Helmholtz do fluido de esferas rígidas  $\tilde{a}^{\text{hs}}$  (**Equação 2.11**) e a função  $g_{ij}^{\text{hs}}$  de distribuição radial deste fluido para o par de componentes  $ij$  (**Equação 2.12**).

$$\tilde{a}^{\text{hs}} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (2.11)$$

$$g_{ij}^{\text{hs}} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (2.12)$$

Definindo-se, assim, a **Equação 2.13** para o cálculo da energia livre de Helmholtz reduzida de cadeia rígida.

$$\tilde{a}^{\text{hc}} = \bar{m} \tilde{a}^{\text{hs}} - \sum_i^{N_c} x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{\text{hs}}(\sigma_{ii}) \quad (2.13)$$

### 2.1.2 TERMO DE DISPERSÃO

Após o fluido de referência para a EdE ter sido definido, termos que descrevem a parte atrativa das interações entre as cadeias foram desenvolvidos por Gross e Sadowski (2000) a partir da Teoria de Perturbação de Barker e Henderson, e inclusos na PC-SAFT. Esses termos envolvem integrais aproximadas em séries de potência (**Equações 2.14 e 2.15**) com respeito à fração de empacotamento  $\eta$  (**Equação 2.16**) e com parâmetros especificados (**Equações 2.19 e**

2.20).

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{k=0}^6 a_k(\bar{m})\eta^k \quad (2.14)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{k=0}^6 b_k(\bar{m})\eta^k \quad (2.15)$$

$$\eta = \zeta_3 = \frac{\pi}{6}\rho \sum_i^{N_c} x_i m_i d_i^3 \quad (2.16)$$

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (2.17)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (2.18)$$

<b>i</b>	<b>a<sub>0i</sub></b>	<b>a<sub>1i</sub></b>	<b>a<sub>2i</sub></b>
<b>0</b>	0,9105631445	-0,3084016918	-0,0906148351
<b>1</b>	0,6361281449	0,1860531159	0,4527842806
<b>2</b>	2,6861347891	-2,5030047259	0,5962700728
<b>3</b>	-26,547362491	21,419793629	-1,7241829131
<b>4</b>	97,759208784	-65,255885330	-4,1302112531
<b>5</b>	-159,59154087	83,318680481	13,776631870
<b>6</b>	91,297774084	-33,746922930	-8,6728470368

(2.19)

<b>i</b>	<b>b<sub>0i</sub></b>	<b>b<sub>1i</sub></b>	<b>b<sub>2i</sub></b>
<b>0</b>	0,7240946941	-0,5755498075	0,0976883116
<b>1</b>	2,2382791861	0,6995095521	-0,2557574982
<b>2</b>	-4,0025849485	3,8925673390	-9,1558561530
<b>3</b>	-21,003576815	-17,215471648	20,642075974
<b>4</b>	26,855641363	192,67226447	-38,804430052
<b>5</b>	206,55133841	-161,82646165	93,626774077
<b>6</b>	-355,60235612	-165,20769346	-29,666905585

(2.20)

Para o cálculo de  $\tilde{a}^{\text{disp}}$ , é necessário definir as regras de mistura descritas pelas **Equações 2.21 e 2.22** bem como as abreviações  $\overline{m^2\epsilon\sigma^3}$  e  $\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3}$  (**Equações 2.23 e 2.24**).

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.21)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.22)$$

$$\overline{m^2\epsilon\sigma^3} = \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{k_B T} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (2.23)$$

$$\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} = \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (2.24)$$

Definindo-se a abreviação  $C_1$  para a expressão de compressibilidade através da **Equação 2.25**:

$$C_1 = \left( 1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1} \quad (2.25)$$

Obtém-se:

$$\tilde{a}^{\text{disp}} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \quad (2.26)$$

### 2.1.3 TERMO DE INTERAÇÃO POLAR

A tPC-PSAFT de Karakatsani e Economou (2006) adicionou termos correspondentes a interações polares e polar induzidas. Termos recorrentes que foram definidos com respeito ao momento dipolar  $\mu$  (**Equação 2.27**), momento quadrupolar  $Q$  (**Equação 2.28**) e polarizabilidade  $\alpha$  (**Equação 2.29**) estão descritos a seguir:

$$\tilde{\mu} = 85,12 \frac{\mu/m}{\sqrt{(\epsilon/k_B)\sigma^3}} \quad (2.27)$$

$$\tilde{Q} = 85,12 \frac{Q/m}{\sqrt{(\epsilon/k_B)\sigma^5}} \quad (2.28)$$

$$\tilde{\alpha} = \frac{\alpha}{m\sigma^3} \quad (2.29)$$

Uma temperatura adimensional  $\tilde{T}$  também é utilizada nas expressões matemáticas dos termos polar e polar induzido da tPC-PSAFT, sendo definida na **Equação 2.30**.

$$\tilde{T} = \frac{T}{(\epsilon/k_B)} \quad (2.30)$$

Uma nova quantidade adimensional  $K$  é definida como o alcance espacial de interações polares comparado ao correspondente às interações de esferas rígidas, contando com o diâmetro efetivo de segmento de interações polares  $\sigma_p$ , e descrita pela **Equação 2.31**.

$$K = \frac{\sigma_p}{\sigma} \quad (2.31)$$

Assim, definiram-se expressões simplificadas para as interações polares de segunda ordem  $\tilde{a}_2^{\text{polar}}$  e de terceira ordem  $\tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}}$  e  $\tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}$  (**Equações 2.32–2.34**).

$$\tilde{a}_2^{\text{polar}} = - \left( \frac{1}{\tilde{T}} \right)^2 \frac{\eta}{K^3} \left[ \frac{4}{3} \tilde{\mu}^4 + \frac{12}{5} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^2}{K^2} + \frac{12}{5} \frac{\tilde{Q}^4}{K^4} \right] \quad (2.32)$$

$$\tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}} = \left(\frac{1}{\tilde{T}}\right)^3 \frac{\eta}{K^8} \left[ \frac{6}{5} \tilde{\mu}^4 \tilde{Q}^2 + \frac{144}{175} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^4}{K^2} + \frac{72}{245} \frac{\tilde{Q}^6}{K^4} \right] \quad (2.33)$$

$$\tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}} = \left(\frac{1}{\tilde{T}}\right)^3 \frac{\eta^2}{K^3} \left[ \frac{10}{9} \tilde{\mu}^6 + \frac{159}{125} \frac{\tilde{\mu}^4 \tilde{Q}^2}{K^2} + \frac{689}{1000} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^4}{K^4} + \frac{243}{800} \frac{\tilde{Q}^6}{K^6} \right] \quad (2.34)$$

$$\tilde{a}_3^{\text{polar}} = \tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}} + \tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}} \quad (2.35)$$

Os trabalhos de Karakatsani, Spyriouni e Economou (2005) e Karakatsani, Kontogeorgis e Economou (2006) abordaram regras de mistura que permitem o emprego da tPC-PSAFT para misturas multicomponentes dentre as quais estão as **Equações 2.36, 2.37 e 2.38**:

$$d_{ij} = \frac{1}{2}(d_i + d_j) \quad (2.36)$$

$$\epsilon/k_B = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j (\epsilon_{ij}/k_B) d_{ij}^3}{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j d_{ij}^3} \quad (2.37)$$

$$K^3 = \frac{\sum_i^{N_c} x_i m_i K_i^3}{\bar{m}} \quad (2.38)$$

Outras regras de misturas são separadas pela ordem da interação polar. Para os termos de dois corpos ( $\tilde{a}_2^{\text{polar}}$  e  $\tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}}$ ), as regras de mistura são descritas pelas **Equações 2.39 e 2.40**:

$$\tilde{\mu} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j \sqrt{\tilde{\mu}_i \tilde{\mu}_j}}{\bar{m}^2} \quad (2.39)$$

$$\tilde{Q} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j \sqrt{\tilde{Q}_i \tilde{Q}_j}}{\bar{m}^2} \quad (2.40)$$

Ao se tratar das interações de três corpos ( $\tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}$ ), faz-se uso da **Equações 2.41 e 2.42**. Alguns termos das energias livres de Helmholtz reduzidas que envolvem o produto dos momentos dipolares e quadrupolares exigem o uso de outras regras de mistura descritas pelas **Equações 2.43 e 2.44**.

$$\tilde{\mu} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} \sum_k^{N_c} x_i x_j x_k m_i m_j m_k (\tilde{\mu}_i \tilde{\mu}_j \tilde{\mu}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} \quad (2.41)$$

$$\tilde{Q} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} \sum_k^{N_c} x_i x_j x_k m_i m_j m_k (\tilde{Q}_i \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} \quad (2.42)$$

$$(\tilde{\mu}^2 \tilde{Q})^{1/3} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} \sum_k^{N_c} x_i x_j x_k m_i m_j m_k (\tilde{\mu}_i \tilde{\mu}_j \tilde{Q}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} \quad (2.43)$$

$$(\tilde{\mu} \tilde{Q}^2)^{1/3} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} \sum_k^{N_c} x_i x_j x_k m_i m_j m_k (\tilde{\mu}_i \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} \quad (2.44)$$

Karakatsani e Economou (2006) expressaram o cálculo das interações polares dipolo-dipolo, quadrupolo-quadrupolo e dipolo-quadrupolo na forma de uma aproximação de Padé, chegando à **Equação 2.45**.

$$\tilde{a}^{\text{polar}} = \bar{m} \frac{\tilde{a}_2^{\text{polar}}}{1 - \frac{\tilde{a}_3^{\text{polar}}}{\tilde{a}_2^{\text{polar}}}} \quad (2.45)$$

#### 2.1.4 TERMO DE INTERAÇÃO POLAR INDUZIDA

Similarmente ao que foi desenvolvido para as interações polares, Karakatsani e Economou (2006) descreveram interações polares induzidas descritas pelas **Equações 2.46–2.48**.

$$\tilde{a}_2^{\text{ind}} = -\frac{8}{\tilde{T}} \frac{\eta}{K^3} \tilde{\mu}^2 \tilde{\alpha} \quad (2.46)$$

$$\tilde{a}_3^{\text{ind}} = 10 \left( \frac{1}{\tilde{T}} \right)^2 \frac{\eta^2}{K^3} \tilde{\mu}^4 \tilde{\alpha} \quad (2.47)$$

$$\tilde{a}^{\text{ind}} = \bar{m} \frac{\tilde{a}_2^{\text{ind}}}{1 - \frac{\tilde{a}_3^{\text{ind}}}{\tilde{a}_2^{\text{ind}}}} \quad (2.48)$$

Faz-se uso das regras de mistura para o termo de dois corpos  $\tilde{a}_2^{\text{ind}}$  (**Equação 2.49**) e para o de três corpos  $\tilde{a}_3^{\text{ind}}$  (**Equação 2.50**) no cálculo de  $\tilde{a}^{\text{ind}}$ .

$$\tilde{\alpha} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j \sqrt{\tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_j}}{\bar{m}^2} \quad (2.49)$$

$$\tilde{\alpha} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} \sum_k^{N_c} x_i x_j x_k m_i m_j m_k (\tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_j \tilde{\alpha}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} \quad (2.50)$$

## 2.2 CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

### 2.2.1 PRESSÃO

Gross e Sadowski (2001) descreveram o cálculo de pressão a partir do fator de compressibilidade  $Z$ , que, a partir da definição da EdE tPC-PSAFT para fluidos não associativos, é expresso por:

$$P = Zk_B T \rho \quad (2.51)$$

onde:

$$Z = 1 + Z^{\text{hc}} + Z^{\text{disp}} + Z^{\text{polar}} + Z^{\text{ind}} = 1 + \eta \left( \frac{\partial \tilde{a}^R}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (2.52)$$

e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

### 2.2.2 COEFICIENTE DE FUGACIDADE

Coeficientes de Fugacidade são calculados via tPC-PSAFT através da **Equação 2.53**.

$$\ln \phi_k = \frac{\mu_k^R(T, V)}{k_B T} - \ln Z \quad (2.53)$$

onde o potencial químico residual  $\mu_k^R$  é expresso pela **Equação 2.54**.

$$\frac{\mu_k^R(T, V)}{k_B T} = \tilde{a}^R + (Z - 1) + \left( \frac{\partial \tilde{a}^R}{\partial x_k} \right)_{T, V, x_{i \neq k}} - \sum_{j=1}^{N_c} \left[ x_j \left( \frac{\partial \tilde{a}^R}{\partial x_k} \right)_{T, V, x_{i \neq k}} \right] \quad (2.54)$$

## 2.3 IMPLEMENTAÇÕES DA EQUAÇÃO DE ESTADO

Com o advento da PC-SAFT, algumas implementações surgiram na literatura para o cálculo de propriedades termodinâmicas. O software *Phase Equilibrium 2000* é grátis e contém uma das primeiras implementações computacionais da PC-SAFT, onde é possível realizar estimativa de parâmetros bem como construir envelopes de fase.

Alin (2018) construiu uma planilha de Microsoft Excel para cálculos com a PC-SAFT para misturas de até três componentes baseada em macros em VBA de código fechado para a obtenção de propriedades termodinâmicas, incluindo o termo associativo na EdE.

Martín *et al.* (2011) confeccionou um conjunto de códigos MATLAB para a realização de cálculos com a PC-SAFT voltados para o ensino de equações de estado avançadas. Ainda que o MATLAB tenha um uso difundido na área de programação científica, o uso dessas rotinas exige conhecimento de ambientes computacionais por parte do usuário.

O software PVTsim Nova também contém a PC-SAFT dentre seu vasto portfólio de EdEs, entretanto a aplicabilidade desta é limitada visto que só é possível utilizá-la para compor envelopes de fases, não sendo possível obter propriedades termodinâmicas diretamente.

O programa DWSIM contém a PC-SAFT, sendo possível obter pressão, densidade e dados de equilíbrios de fase de forma prática, visto que o mesmo se trata de um software grátis e de livre acesso.

Até o presente momento, não existem registros de implementações da tPC-PSAFT, o que motiva o presente trabalho já que se trata de uma melhoria da PC-SAFT que já é tão difundida computacionalmente, podendo se tornar um diferencial para o mercado de simuladores de processo.



## CAPÍTULO

## 3

## METODOLOGIA

No presente capítulo, estão descritas as etapas que resultaram no PCP-SAFTware. Uma etapa preliminar envolveu o desenvolvimento de derivadas analíticas dos termos polares da tPC-PSAFT até então nunca reportadas na literatura e essenciais para cálculos de equilíbrio de fases. A construção da interface gráfica na linguagem Python é relatada com base na descrição dos principais algoritmos que a compõem. Uma seção a parte é dedicada a descrever como a funcionalidade de estimação de parâmetros foi formulada e estruturada. Após a confecção do PCP-SAFTware, a validação dos códigos se fez necessária para a confirmação de resultados oriundos do executável.

### 3.1 DESENVOLVIMENTO DE EXPRESSÕES DA tPC-PSAFT

Enquanto o trabalho de Gross e Sadowski (2001) descreve a matemática da PC-SAFT de forma bem detalhada em relação aos termos de cadeia rígida e de dispersão, o mesmo não ocorreu para a tPC-PSAFT de Karakatsani e Economou (2006). Conforme descrito na **Seção 2.2**, o cálculo de pressão e de coeficiente de fugacidade exigem derivadas das energias livres de Helmholtz reduzidas. A ausência de expressões que descrevam as derivadas de  $\tilde{a}^{\text{polar}}$  e  $\tilde{a}^{\text{ind}}$  com respeito à densidade e à composição, demandou o desenvolvimento de tais expressões.

Para os termos de Karakatsani e Economou (2006),  $Z$  foi desenvolvido a partir da **Equação 3.1** pelo fato de  $\tilde{a}$  se tratar de uma aproximação de Padé.

$$Z = \eta \left( \frac{\partial \tilde{a}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} = \eta \bar{m} \tilde{a}_2 \frac{\left[ \tilde{a}_2 \left( \frac{\partial \tilde{a}_2}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} - 2 \tilde{a}_3 \left( \frac{\partial \tilde{a}_2}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} + \tilde{a}_2 \left( \frac{\partial \tilde{a}_3}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \right]}{(\tilde{a}_2 - \tilde{a}_3)^2} \quad (3.1)$$

O cálculo do coeficiente de fugacidade envolve derivadas em relação à composição. Para um componente  $k$  de fração molar  $x_k$ , a **Equação 3.2** descreve a derivada abordada.

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{j \neq k}} = \tilde{a} \left( \frac{m_k}{\bar{m}} \right) + \left( \frac{\partial \tilde{a}}{\partial \tilde{a}_2} \right) \left( \frac{\partial \tilde{a}_2}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{j \neq k}} + \left( \frac{\partial \tilde{a}}{\partial \tilde{a}_3} \right) \left( \frac{\partial \tilde{a}_3}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{j \neq k}} \quad (3.2)$$

As expressões desenvolvidas estão descritas por completo no **Apêndice A**.

### 3.2 CONSTRUÇÃO DA INTERFACE GRÁFICA – O PCP-SAFtware

A interface gráfica foi desenvolvida na linguagem de programação Python, fazendo-se uso da biblioteca Tkinter. Essa biblioteca é a mais popular dentre as disponíveis para a linguagem Python para a construção de GUIs (do inglês *Graphical User Interface*) e, conseqüentemente, é a biblioteca com mais tutoriais disponíveis na internet, favorecendo o aprendizado desta e tornando-a mais adequada para o presente trabalho. O enfoque da GUI a ser desenvolvida é tornar os cálculos de propriedades PVT com a EdE tPC-PSAFT mais acessíveis e práticos.

Alguns dos principais algoritmos utilizados para os cálculos termodinâmicos sob implementação completamente autoral da tPC-PSAFT em Python estão descritos a seguir.

#### 3.2.1 PRESSÃO

O cálculo de pressão foi baseado na implementação direta das equações descritas no **Capítulo 2** deste trabalho, fazendo-se uso da biblioteca Numpy. O PCP-SAFtware também fornece um gráfico customizável de pressão por densidade em diversas unidades por meio do uso da biblioteca Matplotlib. Matematicamente, a pressão advinda da implementação da tPC-PSAFT pode ser representada pela **Equação 3.3**.

$$f^P = EdE(m, \epsilon/k_B, \sigma, \sigma_p, \mu, Q, \alpha, T, x, \rho) \quad (3.3)$$

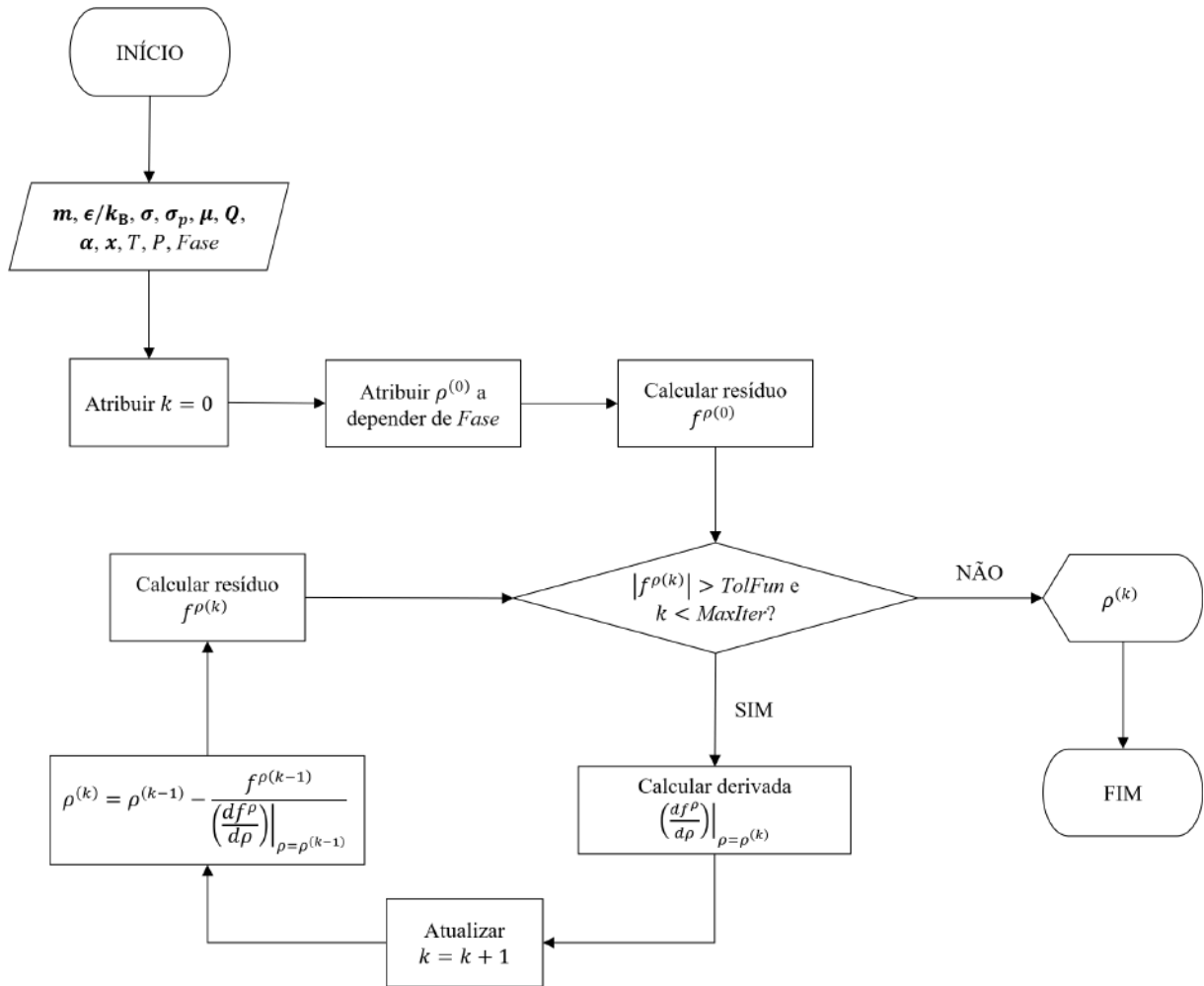
onde  $m$ ,  $\epsilon/k_B$ ,  $\sigma$ ,  $\sigma_p$ ,  $\mu$ ,  $Q$ ,  $\alpha$  e  $x$  são vetores de comprimento  $N_c$  igual à quantidade de componentes do sistema abordado (1 para substância pura, 2 para mistura binária, 3 para mistura ternária e assim sucessivamente).

No PCP-SAFtware, os parâmetros, as entradas e as saídas dos cálculos termodinâmicos obedecem ao conjunto de unidades reportados nos trabalhos originais das equações de estado. O parâmetro  $\epsilon/k_B$  é descrito em K, valores de  $\sigma$  e  $\sigma_p$  estão descritos em Å,  $\rho$  é utilizado em Å<sup>-3</sup> e  $P$ , em Pa.

#### 3.2.2 DENSIDADE

O cálculo de densidade se baseia na aplicação do método Newton-Raphson para a resolução da **Equação 3.4**. Gross e Sadowski (2001) recomendaram o mesmo procedimento da **Figura 3.1** para o cálculo de densidade a partir de uma pressão especificada com o adendo de que se utilizem estimativas iniciais para a densidade correspondentes a frações de empacotamento  $\eta$  iguais a  $1 \cdot 10^{-10}$  para fase vapor e menores do que  $\pi\sqrt{2}/6$  para fase líquida.

$$f^{\rho} = f^P - P = 0 \quad (3.4)$$

**Figura 3.1** – Algoritmo para Cálculo de Densidade com a tPC-PSAFT

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

$TolFun$  se refere ao mínimo valor admitido para a função objetivo, sendo utilizado como um critério de parada para o método iterativo.  $k$  é um índice utilizado para identificar a quantidade de vezes que o método se repetiu, admitindo-se que este índice seja, no máximo, igual a um valor  $MaxIter$ , outro critério de parada para o método. Ambos  $TolFun$  e  $MaxIter$  são entradas opcionais que o usuário pode fornecer no uso do PCP-SAFTware.

A derivada  $(\partial f^P / \partial \rho)_{T,x}$  foi obtida numericamente por uma expressão de derivada de quatro pontos (**Equação 3.5**) com base no procedimento descrito em Sauer (2019) e de passo  $h = 1 \cdot 10^{-8} \text{Å}^{-3}$  para que a derivada numérica se aproximasse ao máximo da analítica, tendo em vista que densidades de vapor possuem ordem de grandeza média de  $10^{-3} \text{Å}^{-3}$  e de líquido,  $10^{-2} \text{Å}^{-3}$ .

$$\left( \frac{\partial f^P}{\partial \rho} \right)_{T,x} = \frac{1}{12h} f^P(\rho - 2h) - \frac{2}{3h} f^P(\rho - h) + \frac{2}{3h} f^P(\rho + h) - \frac{1}{12h} f^P(\rho + 2h) \quad (3.5)$$

### 3.2.3 PONTO DE BOLHA (BOL-P)

O cálculo de ponto de bolha se baseia na aplicação do algoritmo de laços aninhados descrito em Smith, van Ness e Abbott (2018) (**Figura 3.2**). O algoritmo demanda a entrada de temperatura e de estimativas iniciais de composição e de pressão. Há convergência quando se constitui um vetor de razão de equilíbrio líquido-vapor  $\mathbf{K}$  de comprimento  $N_c$  que culmine na resolução da **Equação 3.7**.

$$K_i = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.6)$$

$$f^{BOL} = \sum_i^{N_c} K_i x_i - 1 \quad (3.7)$$

No algoritmo, *TolBOL* se refere ao mínimo valor admitido para a função objetivo, sendo utilizado como um critério de parada para o método iterativo.  $k$  é um índice utilizado para identificar a quantidade de vezes que o método se repetiu, admitindo-se que este índice seja, no máximo, igual a um valor *MaxIter*, outro critério de parada para o método. *Toly* é a tolerância aplicada no laço externo sobre o vetor de composição de bolha  $\mathbf{y}$  para assegurar o alcance de uma solução consistente. Para o cálculo de ponto de bolha, *TolBOL* e *MaxIter* são entradas opcionais que o usuário pode fornecer no uso do PCP-SAFTware.

O ponto de bolha pode ser calculado clicando-se no botão especificado no **Quadro 4.1**, fornecendo-se as entradas necessárias e clicando-se em *Calcular*. Os resultados são fornecidos por um prompt, que dispõe também o progresso do cálculo iterativo.

### 3.2.4 PONTO DE ORVALHO (ORV-P)

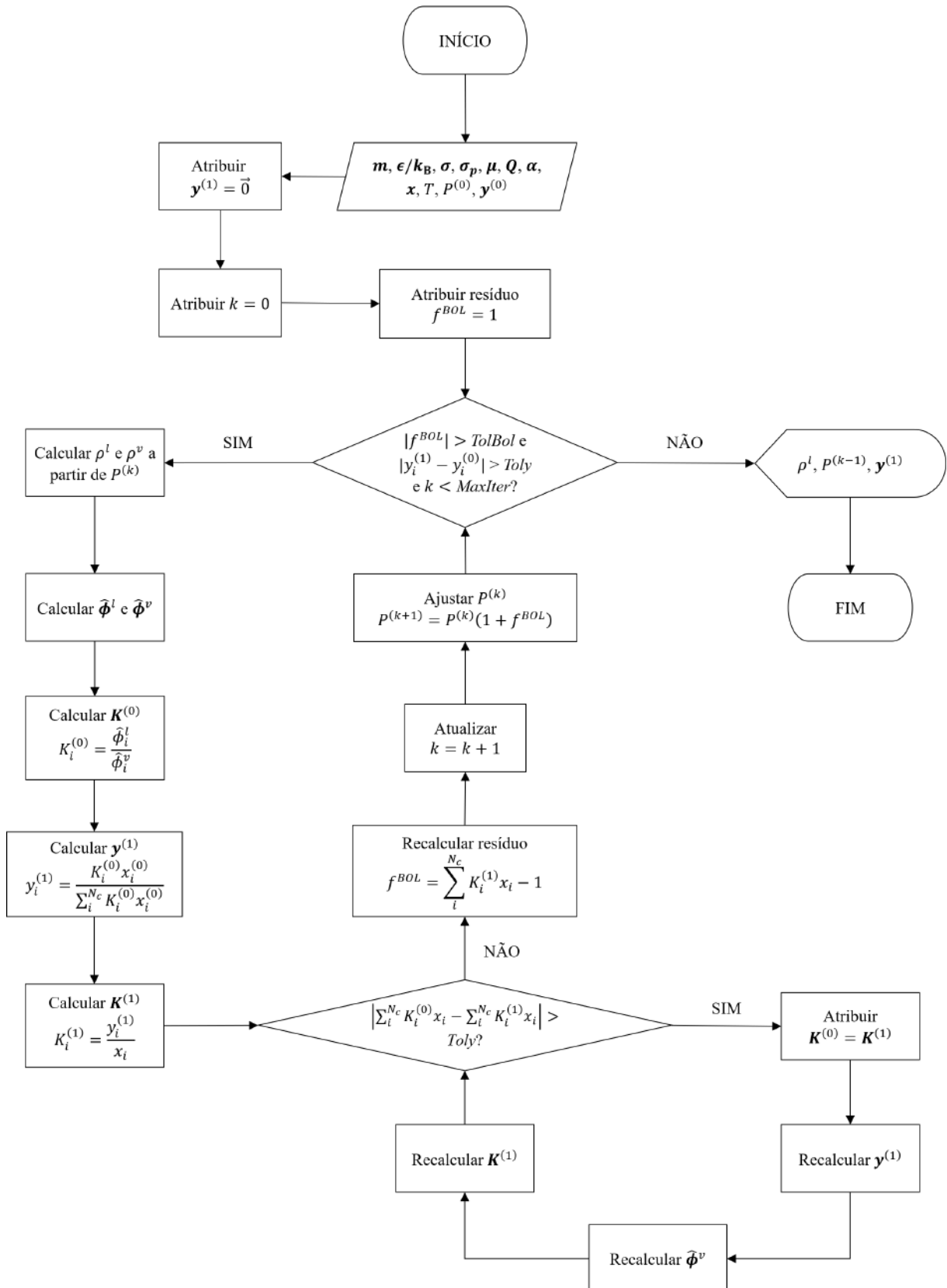
O algoritmo para o cálculo de ponto de orvalho (**Figura 3.3**) também se baseia em uma estrutura de laços aninhados voltados para a resolução da **Equação 3.8**, de maneira análoga ao cálculo de BOL-P.

$$f^{ORV} = \sum_i^{N_c} \frac{y_i}{K_i} - 1 \quad (3.8)$$

Neste caso, no algoritmo da **Figura 3.3**, *TolORV* se refere à tolerância sobre  $f^{ORV}$ , *MaxIter* possui o mesmo significado do que o seu correspondente no cálculo de ponto de bolha e *Tolx* é a tolerância aplicada no laço externo sobre o vetor de composição de orvalho  $\mathbf{x}$  para assegurar o alcance de uma solução consistente. *TolORV* e *MaxIter* também são entradas opcionais que o usuário pode fornecer no uso do PCP-SAFTware para otimizar o cálculo.

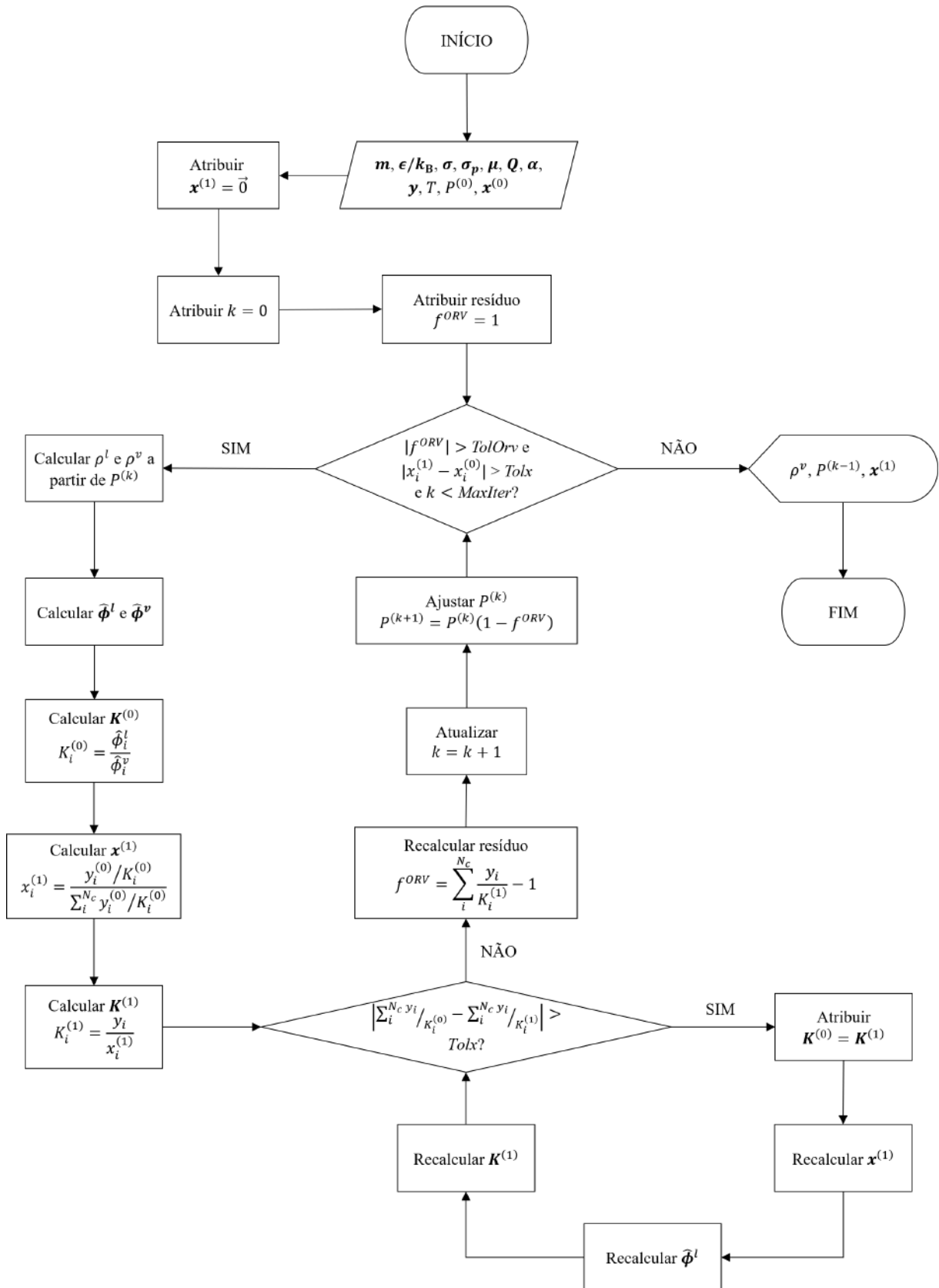
No PCP-SAFTware, o cálculo do ponto de orvalho é muito similar ao do ponto de bolha no passo-a-passo. Clicando-se no botão especificado no **Quadro 4.1**, fornecendo-se as entradas necessárias e clicando-se em *Calcular*, dispara-se o algoritmo.

**Figura 3.2** – Algoritmo para Cálculo de Ponto de Bolha com a tPC-PSAFT



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

**Figura 3.3** – Algoritmo para Cálculo de Ponto de Orvalho com a tPC-PSAFT



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

### 3.2.5 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

A tPC-PSAFT advém de quatro parâmetros: o número de segmentos por cadeia  $m$ , a profundidade do poço de potencial  $\epsilon$ , aqui melhor representada pela razão  $\epsilon/k_B$ ; o diâmetro de segmento independente da temperatura para esferas rígidas  $\sigma$  e o correspondente mediante interações polares  $\sigma_p$ .

Karakatsani e Economou (2006), ao parametrizarem substâncias polares, atribuíram valores experimentais aos parâmetros que correspondem a propriedades físicas mensuráveis tais quais  $\mu$ ,  $Q$  e  $\alpha$ , e assim, os graus de liberdade da otimização estariam associados aos demais parâmetros.

A estimação de parâmetros consistiu na minimização do desvio absoluto médio  $DAM$  percentual através da otimização por enxame de partículas para substâncias puras (**Equação 3.9**) e do método Nelder-Mead para misturas (**Equação 3.10**).

$$DAM^{\text{puro}} = \frac{1}{N_1} \sum_i^{N_1} \frac{|P_i^{\text{sat, calc}} - P_i^{\text{sat, exp}}|}{P_i^{\text{sat, exp}}} + \frac{1}{N_2} \sum_j^{N_2} \frac{|\rho_j^{l, \text{calc}} - \rho_j^{l, \text{exp}}|}{\rho_j^{l, \text{exp}}} \quad (3.9)$$

$$DAM^{\text{mistura}} = \frac{1}{N_2} \sum_j^{N_2} \frac{|\rho_j^{l, \text{calc}} - \rho_j^{l, \text{exp}}|}{\rho_j^{l, \text{exp}}} \quad (3.10)$$

onde  $N_1$  se refere ao número de dados experimentais de pressão de saturação e  $N_2$ , de dados experimentais de densidades da fase líquida.

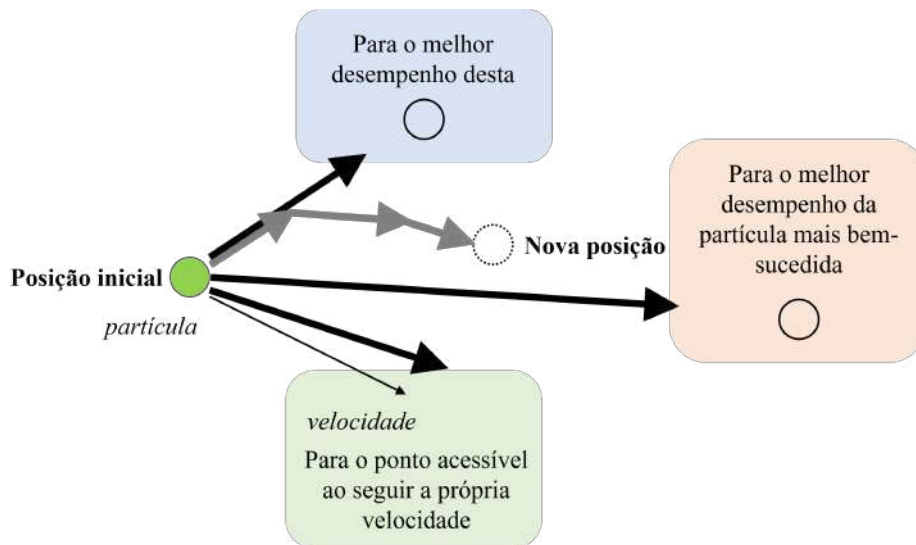
#### 3.2.5.1 Otimização por Enxame de Partículas

De acordo com Clerc (2006), a otimização por enxame de partículas (OEP) é um método iterativo, coletivo e anárquico, com ênfase na cooperação, parcialmente randômico e sem seleção. Trata-se de um método estocástico, dimensionado pelo seu tamanho, representado pelo número de partículas  $m$  e de dimensões percorridas  $n$ , além da quantidade de iterações. Cada iteração é análoga ao incremento de tempo em que o enxame busca o seu objetivo: atingir ao menos um mínimo local da função objetivo dentro das fronteiras informadas.

A cada intervalo de tempo durante a busca, cada partícula informa aleatoriamente a um número de partículas vizinhas sobre o seu progresso. Esse fluxo de informação pode influenciar o percurso do enxame mediante especificação do usuário, visto que o progresso da partícula mais bem-sucedida também exerce influência sobre o enxame.

A OEP também conta com efeitos de inércia, onde uma partícula sofre influência de seu próprio deslocamento no intervalo de tempo anterior ao presente. De forma geral, três elementos determinam o deslocamento de uma partícula: a influência de sua própria velocidade, a do seu melhor desempenho, e a do melhor desempenho da partícula mais bem-sucedida. A **Figura 3.4** ilustra tais efeitos.

**Figura 3.4** – Elementos do Deslocamento de uma Partícula na OEP



Fonte: Adaptada de Clerc (2006).

Matematicamente, a OEP pode ser representada pela **Equação 3.11**. O vetor  $\mathbf{x}$  tem dimensão  $n$  e se refere à posição da partícula em um intervalo de tempo  $t$  na busca na região delimitada pelas fronteiras especificadas. A cada busca, a partícula guarda consigo a sua melhor posição  $\mathbf{p}$  até então. Além disso, todo o enxame de partículas também armazena o vetor  $\mathbf{g}$  correspondente à melhor posição da partícula mais bem-sucedida.  $w$  é o coeficiente de confiança da partícula em seu próprio movimento,  $c_1$  é o coeficiente correspondente à confiança na melhor performance desta, enquanto que  $c_2$  se refere à confiança na performance da melhor partícula.  $r_1$  e  $r_2$  são duas constantes advindas da distribuição uniforme  $U(0, 1)$  que conferem a aleatoriedade do método.

$$\begin{aligned} \mathbf{v}^{(t+1)} &= w\mathbf{v}^{(t)} + c_1r_1(\mathbf{p} - \mathbf{x}) + c_2r_2(\mathbf{g} - \mathbf{x}) \\ \mathbf{x}^{(t+1)} &= \mathbf{x}^{(t)} + \mathbf{v}^{(t+1)} \\ \mathbf{x} &\in [\mathbf{x}_{\text{inferior}}, \mathbf{x}_{\text{superior}}] \end{aligned} \quad (3.11)$$

### 3.2.5.2 Substâncias Puras

A escolha pelo algoritmo OEP foi feita pelo fato de que o método tende a convergir para o mínimo global, com a estimativa inicial servindo para acelerar o alcance deste mesmo mínimo. Além disso, o algoritmo OEP admite a definição de regiões limite para os parâmetros, assim descartando-se possíveis soluções envolvendo valores negativos ou incompatíveis com a natureza física dos parâmetros. Assim, a parametrização de substâncias puras consistiu na obtenção de um vetor  $\mathbf{par} = \{m, \epsilon/k_B, \sigma, \sigma_p/\sigma\}$  mediante a minimização da função objetivo (**Equação ??**).

A rotina construída consistiu de um laço de cinco repetições em que a otimização do



OEP com 20 partículas e 500 iterações foi realizada com atualização dos coeficientes  $c_1$  e  $c_2$ . De forma arbitrária e com base puramente empírica, atribuíram-se os valores iniciais de  $w = 0,2$ ,  $c_1 = 0,4$  e  $c_2 = 1,0$ . O intuito era de que o enxame de partículas buscasse individualmente soluções iniciais viáveis e que depois o enxame refinasse a melhor resposta de coordenada ao longo das interações.

$$\begin{aligned} w &= 0,2 \\ \mathbf{c}_1^{(t)} &= 1,0 \cdot (0,75)^t \\ \mathbf{c}_2^{(t)} &= 0,4 \cdot (1,25)^t \end{aligned} \quad (3.12)$$

A região de busca para os quatro parâmetros foi definida pelos valores mínimos e máximos obtidos a partir dos dados reportados em Gross e Sadowski (2001) e Karakatsani e Economou (2006).

### 3.2.5.3 Otimização pelo Método Nelder-Mead

Em 1965, John Nelder e Roger Mead publicaram um método para minimização sem restrições. O método nomeado como Nelder-Mead (NM) é altamente baseado em simplices, descritos como polítopos convexos com interior não vazio e exatamente  $n + 1$  vértices no  $\mathbb{R}^n$ , de modo que no  $\mathbb{R}^1$  é um intervalo, no  $\mathbb{R}^2$  é um triângulo e no  $\mathbb{R}^3$  é uma pirâmide de base triangular (AUDET; HARE, 2017).

O método inicia construindo um simplex inicial e avaliando a função objetivo em cada um de seus vértices. Os valores de função objetivo são utilizados para classificar os vértices e baseiam os possíveis passos que vão basear a construção do simplex posterior. É possível que o simplex atual se expanda, reflita, contraia ou encolha, eliminando vértices com maiores valores de função objetivo e avaliando novos pontos. A **Figura 3.5** esquematiza os elementos do método Nelder-Mead no  $\mathbb{R}^2$ .

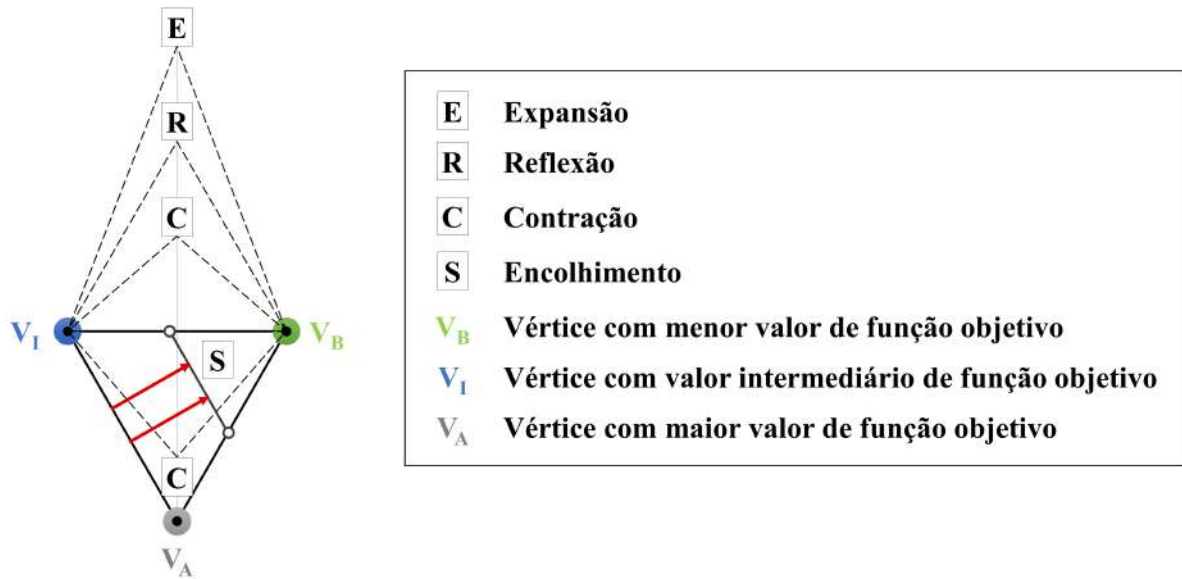
Por se tratar de um método heurístico, o método NM busca por pontos mínimos priorizando a precisão, assim não se assegura que pontos mínimos globais e estacionários sejam alcançados, diferentemente do enxame de partículas (AUDET; HARE, 2017).

### 3.2.5.4 Misturas

O parâmetro ausente no ajuste de substâncias puras e responsável pelo ajuste de misturas é o relacionado à interação binária  $k_{ij}$ . A otimização consiste em minimizar a mesma função objetivo, do mesmo modo que para substâncias puras, agora com o intuito de se buscar um vetor  $\mathbf{k}_{ij}$  de comprimento dado pela relação básica de análise combinatória para uma mistura com  $N$  componentes (**Equação 3.13**).

$$\text{Dim}(\mathbf{k}_{ij}) = \frac{N^2 - N}{2} \quad (3.13)$$

**Figura 3.5** – Elementos da Minimização pelo Método Nelder-Mead no  $\mathbb{R}^2$



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Para a estimação do  $k_{ij}$  de misturas, utilizou-se do método NM para minimizar a função objetivo. Razões para a aplicação do método envolvem o fato de que, para manter o significado físico do parâmetro, estimativas iniciais próximas a 0 já são suficientemente razoáveis para que haja convergência com valores aceitáveis de  $k_{ij}$ , não havendo a necessidade de recorrer a otimizações com restrição, além disso a velocidade do método é maior quando comparada a da OEP, entretanto a chance de se encontrar um mínimo local é maior.

### 3.3 PONTO CRÍTICO - SUBSTÂNCIA PURA

O ponto crítico de uma substância pura consiste no ponto  $P$ - $\rho$ - $T$  em que há uma inflexão horizontal na isoterma crítica. Matematicamente, é obtível pela resolução da **Equação 3.14**.

$$\begin{aligned}
 f^P(T_c, \rho_c) - P_c &= 0 \\
 \left( \frac{\partial f^P}{\partial \rho} \right)_T \Big|_{T_c, \rho_c} &= 0 \\
 \left( \frac{\partial^2 f^P}{\partial \rho^2} \right)_T \Big|_{T_c, \rho_c} &= 0
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

A metodologia para a obtenção do ponto crítico de substâncias puras se baseou no descrito em Privat, Gani e Jaubert (2010) que consiste na aplicação do método iterativo de Newton sobre o vetor de variáveis  $X$  (**Equação 3.15**) perante o vetor de funções  $F$  (**Equação 3.16**) a fim de tornar a variação dos valores de  $X$  menor do que o maior módulo de variação estipulado de  $1 \cdot 10^{-5}$  para os dois elementos do vetor  $X$  enquanto a temperatura estiver expressa

em K e a densidade numérica, em  $\text{\AA}^{-3}$ ).

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} T \\ \rho \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \\ \left( \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_T \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial \rho} \right) & \left( \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_T \\ \left( \frac{\partial^3 P}{\partial T \partial \rho^2} \right) & \left( \frac{\partial^3 P}{\partial \rho^3} \right)_T \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

$$\Delta \mathbf{X}^{(k)} = -(\mathbf{J}^{-1})^{(k)} \mathbf{F}^{(k)}$$

$$\mathbf{X}^{(k+1)} = \mathbf{X}^{(k)} + \Delta \mathbf{X}^{(k)}$$

As demais derivadas envolvidas na construção da matriz Jacobiana ( $\mathbf{J}$ ) foram obtidas numericamente conforme **Equações 3.18 e 3.19**.

$$\left( \frac{\partial^2 f^P}{\partial \rho^2} \right)_{T,x} = -\frac{1}{12h^2} f^P(T, \rho - 2h) + \frac{4}{3h^2} f^P(T, \rho - h) - \frac{5}{2h^2} f^P(T, \rho) + \frac{4}{3h^2} f^P(T, \rho + h) - \frac{1}{12h^2} f^P(T, \rho + 2h) \quad (3.18)$$

$$\left( \frac{\partial^3 f^P}{\partial \rho^3} \right)_{T,x} = -\frac{1}{2h^3} f^P(T, \rho - 2h) + \frac{1}{h^3} f^P(T, \rho - h) - \frac{1}{h^3} f^P(T, \rho + h) + \frac{1}{2h^3} f^P(T, \rho + 2h) \quad (3.19)$$

As derivadas mistas foram obtidas substituindo-se  $f^P$  por  $(\partial f^P / \partial \rho)_T$  e  $(\partial^2 f^P / \partial \rho^2)_T$  nas **Equações 3.5 e 3.18**, respectivamente, variando-se  $T$  de  $-2h$  a  $+2h$ . Atribuiu-se um valor de  $1 \cdot 10^{-5}$  para  $h$ , que é suficientemente pequeno em relação à grandeza das variáveis  $\rho$  em  $\text{\AA}^{-3}$  e  $T$  em K.

A implementação do cálculo do ponto crítico foi realizada externamente com dados advindos do PCP-SAFTware com código escrito em Python.

### 3.4 VALIDAÇÃO DA INTERFACE GRÁFICA

A validação da interface gráfica consistiu na reprodução de gráficos exibidos em Gross e Sadowski (2001), Karakatsani, Spyriouni e Economou (2005) e Karakatsani e Economou (2006) com dados experimentais retirados do Livro de Química na Web do National Institute of Standards and Technology (NIST), bem como na comparação entre resultados obtidos a partir dos simuladores PVTsim e DWSIM.

Primeiramente, realizou-se a verificação da implementação dos termos da PC-SAFT: o de cadeia rígida e o de dispersão, pelo cálculo de equilíbrio de fases de dois alcanos cujos

respectivos conjuntos de parâmetros advieram de Gross e Sadowski (2001). Os termos polares da tPC-PSAFT foram verificados pela confecção de diagramas P- $\rho$ -T para o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e do nitrogênio (N<sub>2</sub>), e de curvas de saturação para gases, aromáticos e cetonas; todas substâncias contendo momentos de dipolo ou de quadrupolo.

## CAPÍTULO

## 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aqui estão apresentados os resultados obtidos do desenvolvimento e das aplicações do PCP-SAFTware. Dados previamente reportados nos trabalhos originais que abordaram os termos tPC-PSAFT foram utilizados como referência para a validação da interface. As aplicações envolveram a parametrização de substâncias puras e a estimação de parâmetros de interação binária. Além disso, uma discussão sobre desempenho computacional e a influência do termo polar da tPC-PSAFT sobre a acurácia de resultados é apresentada.

#### 4.1 O PCP-SAFTware

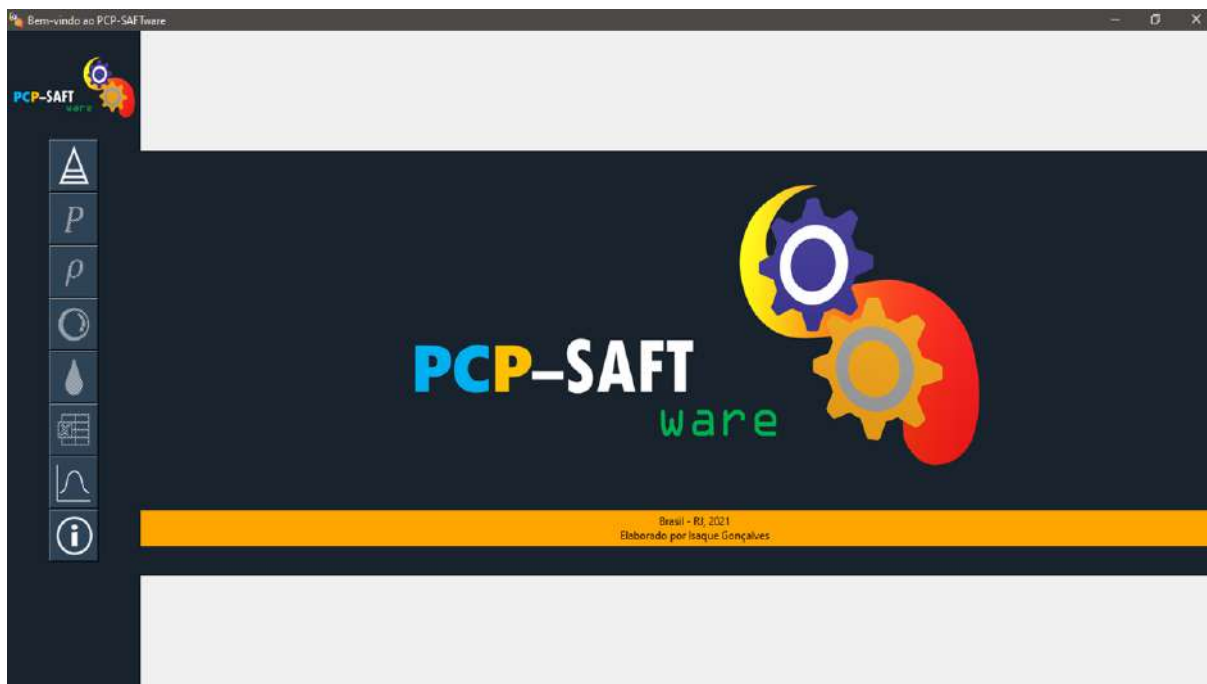
O executável nomeado como PCP-SAFTware contém uma interface que permite que o usuário formule misturas de até dez componentes selecionados dentre as 91 substâncias já inclusas, admitindo também a adição de substâncias adequadamente parametrizadas com respeito à EdE abordada. Dados de pressão e densidade também podem ser calculados bem como dados de equilíbrio líquido-vapor. Além disso, resultados podem ser facilmente exportados para um arquivo de Microsoft Excel no formato .xlsx.

O PCP-SAFTware exige 273 MB de memória de disco, ocupando cerca de 80 MB de memória RAM quando em execução, sendo compatível com qualquer sistema operacional. Novas versões e atualizações podem ser baixadas pelo blog criado para a divulgação da interface gráfica. O blog PCP-SAFTware se encontra disponível no endereço eletrônico <https://pcp-saftware.blogspot.com/>.

Os cálculos básicos que podem ser executados com o PCP-SAFTware dizem respeito à obtenção de propriedades termodinâmicas de interesse para análise PVT, quando se deseja utilizar a robustez da tPC-PSAFT e de seus termos adicionais para substâncias polares. A seguir, estão descritas as funcionalidades do executável, bem como a estrutura lógica utilizada para programá-las.

Quando executado, o PCP-SAFTware exibe a tela inicial disposta na **Figura 4.1**. No canto esquerdo, estão dispostos botões referentes à funcionalidades da interface gráfica, descritas no **Quadro 4.1**.

**Figura 4.1** – Tela Inicial do PCP-SAFTware



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Uma apresentação mais completa da interface e de suas funcionalidades está apresentada no manual da interface gráfica (**Apêndice B**).

## 4.2 VALIDAÇÃO DA INTERFACE GRÁFICA

Os gráficos que resultaram da validação do PCP-SAFTware estão dispostos na subseções a seguir. Os dados experimentais de referência bem como os calculados a partir das EdEs abordadas estão dispostos no **Apêndice C**.








### 4.2.1 TERMOS DA PC-SAFT

Como alcanos são substâncias apolares, os parâmetros vinculados à tPC-PSAFT são atribuídos de modo a reduzir a EdE à PC-SAFT original ( $\sigma_p = \sigma$ ,  $\mu = 0$ ,  $Q = 0$  e  $\alpha = 0$ ). A mistura analisada teve envelopes de fases construídos pela interface gráfica e por simulação no DWSIM. Atribuiu-se um parâmetro de interação binária ( $k_{12} = k_{21} = 0,022$ ) que foi retirado do próprio simulador. O algoritmo utilizado pelo DWSIM é o de ciclos aninhados com tolerância de  $1 \cdot 10^{-4}$ .

Conforme mostrado na **Figura 4.2**, os pontos calculados pelo DWSIM coincidem exatamente com a curva oriunda do PCP-SAFTware, validando-se as regras de mistura dos termos de cadeia rígida e de dispersão implementados, bem como o cálculo de equilíbrio de fases.

Aqui destaca-se uma vantagem do PCP-SAFTware: o DWSIM possui a limitação de

**Quadro 4.1** – Funcionalidades da Interface Gráfica PCP-SAFTware

Botão	Função
	Gerenciamento de misturas
	Cálculo de pressão
	Cálculo de densidade
	Cálculo de ponto de bolha
	Cálculo de ponto de orvalho
	Exportação de resultados para planilha do Microsoft Excel
	Estimação de parâmetros

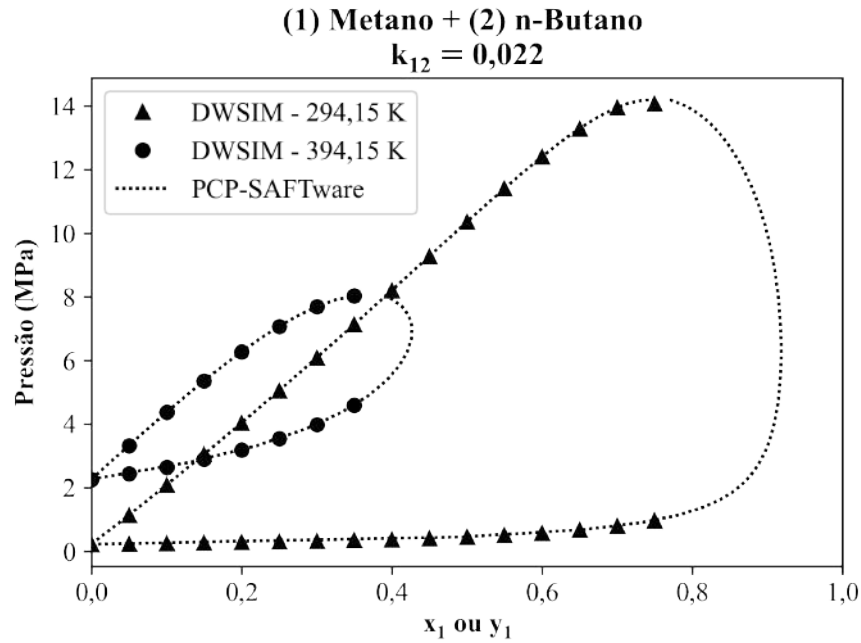
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

somente dispor resultados de ELV se existirem pontos de bolha e de orvalho definidos para uma dada composição, enquanto que a interface gráfica realiza tais cálculos de forma desacoplada, fornecendo um envelope de fases mais completo. Ressalta-se que na **Figura 4.2**, o PCP-SAFTware fornece dados de equilíbrio até mesmo em regiões bem próximas do ponto crítico.

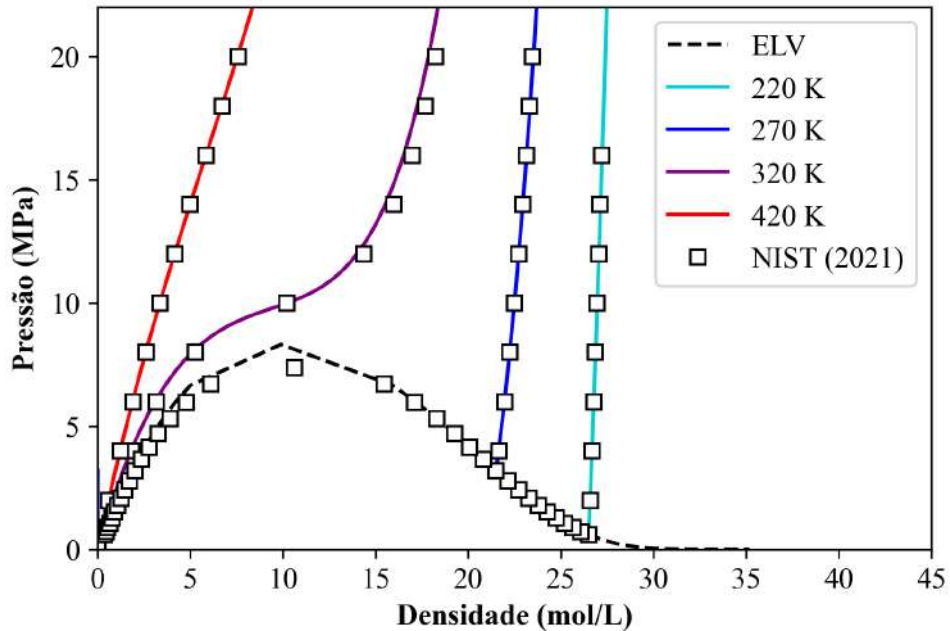
#### 4.2.2 TERMOS DA tPC-SAFT

Reproduziu-se, na **Figura 4.3**, o diagrama contendo densidades sub e supercríticas com a curva de saturação para o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) com a finalidade de se validar os cálculos de pressão, densidade e de equilíbrio líquido-vapor por meio da implementação da tPC-SAFT. O  $\text{CO}_2$  não possui momento dipolar, mas sim momento quadrupolar ( $Q = 4,3 \text{ D}\text{\AA}$ ), o que faz com que o termo polar seja não-nulo e passível de validação (KARAKATSANI; ECONOMOU, 2006).

O diagrama também foi reproduzido no trabalho de Karakatsani e Economou (2006) e a

**Figura 4.2** – Envelopes de Fases para Mistura de Alcanos

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

**Figura 4.3** – Diagrama P- $\rho$ -T para o CO<sub>2</sub>

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

similaridade entre as duas figuras permitiu constatar que a implementação do termo polar foi bem sucedida. Para que se pudesse avaliar melhor a implementação do termo polar, foram construídas as curvas de saturação de diversas substâncias a partir da tPC-PSAFT e comparadas com dados

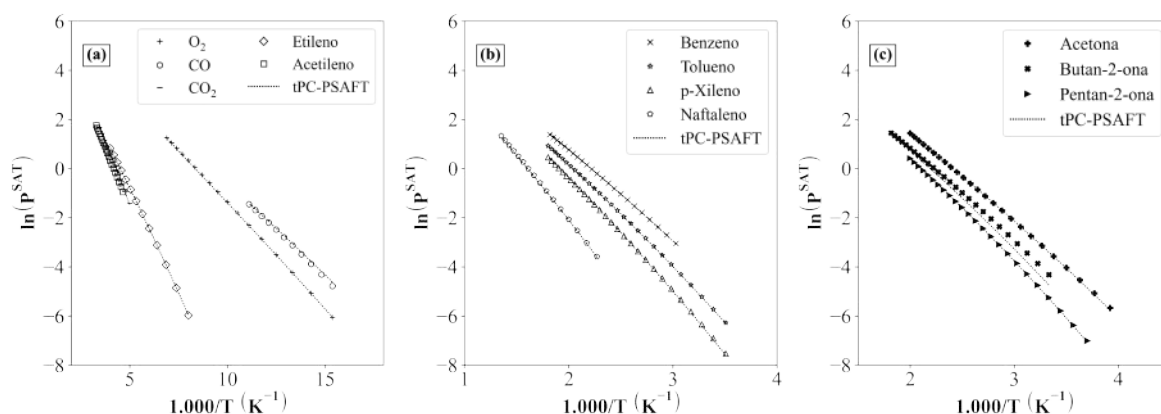


experimentais retirados do NIST Livro de Química na Web (2021). O equilíbrio líquido-vapor do conjunto de substâncias abordadas mostrado na **Figura 4.4** também foi reproduzido nos trabalhos de Karakatsani, Spyriouni e Economou (2005) e Karakatsani e Economou (2006).

As substâncias abordadas possuem diferentes parâmetros associados a suas polaridades. Cetonas possuem apenas momento dipolar não-nulo, o que é compatível com a presença de carbonila. Gases diatômicos, alquenos e aromáticos possuem momento quadrupolar não-nulo.

Os dados coletados do NIST Livro de Química na Web (2021) coincidem com a curva obtida pela EdE. Somente a butan-2-ona apresenta pequenos desvios a baixas temperaturas, podendo-se atribuir ao fato de que alguma particularidade em sua parametrização tenha causado tais divergências, visto que os demais compostos polares parametrizados apresentaram desempenho satisfatório quando tiveram seus equilíbrios líquido-vapor descritos pela tPC-PSAFT. Com a boa correlação entre os dados experimentais e a curva calculada, pôde-se validar a implementação do termo polar e de suas derivadas de forma concisa.

**Figura 4.4** – Curvas de Saturação a partir da tPC-PSAFT



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Nota: **(a)** Gases, **(b)** Aromáticos e **(c)** Cetonas.

## 4.3 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

### 4.3.1 SUBSTÂNCIAS PURAS

#### 4.3.1.1 Hidrofluorocarbonetos Refrigerantes

Raabe (2019) realizou a parametrização de fluidos refrigerantes, hidrofluorolefinas em sua maioria, pela PC-PSAFT de Karakatsani e Economou (2006) a partir de dados experimentais e pseudoexperimentais oriundos de simulação molecular. Dois fluidos em particular, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (R1234yf) e *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (R1234ze(E)), foram modelados com momentos de dipolo e de quadrupolo inclusos como parâmetros ajustáveis.

Desta forma, realizou-se a parametrização dos dois fluidos refrigerantes para a EdE truncada (tPC-PSAFT) baseado no procedimento de Karakatsani e Economou. O momento de dipolo  $\mu$  e a polarizabilidade  $\alpha$  experimentais foram obtidos do trabalho de Sampson *et al.* (2019), enquanto que os conjuntos de dados experimentais P- $\rho$ -T foram obtidos de Qiu, Meng e Wu (2013). Considerando-se um momento de quadrupolo nulo dada a ausência de dados na literatura,  $M$ ,  $\mu$ ,  $Q$  e  $\alpha$  foram fixados para que os demais parâmetros fossem estimados. A **Tabela 4.1** mostra os parâmetros obtidos bem como dispõe o desempenho associado a estes em termos de desvio absoluto médio ( $DAM$ ).

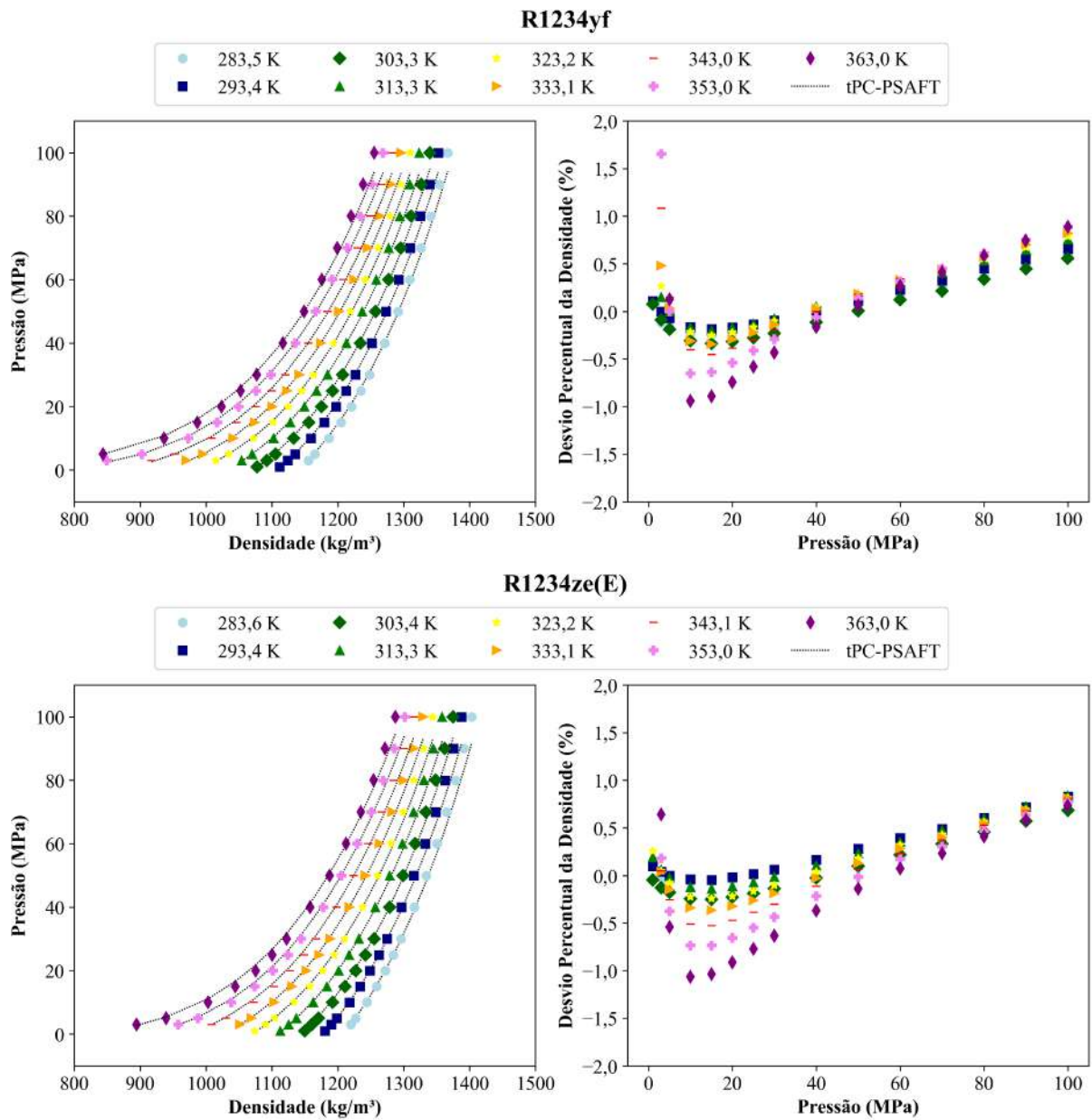
**Tabela 4.1** – Parâmetros da tPC-PSAFT para os Fluidos Refrigerantes Abordados

		Substâncias	
Parâmetros		R1234yf	R1234ze(E)
$M$	(g/mol)	114,042	114,042
$m$		3,2772	3,9169
$\sigma$	(Å)	3,2162	2,9903
$\epsilon/k_B$	(K)	165,64	162,10
$\sigma_p$	(Å)	4,5229	8,6455
$\mu$	(D)	2,24	1,13
$\alpha$	(Å <sup>3</sup> )	7,91	8,36
Resultados da Parametrização			
$DAM$	(% $P^l$ )	4,02	4,82
	(% $\rho^l$ )	0,35	0,34
$N_{pontos}$		128	131

Fonte: Elaboradas pelo autor (2022).

A **Figura 4.5** mostra o desempenho da tPC-PSAFT no cálculo da pressão a partir da densidade bem como o processo reverso, conforme representado no perfil de desvios absolutos médios. Como os conjuntos de dados para os dois fluidos refrigerantes contavam somente com densidades em fase líquida, era esperado que a pressão crescesse com a densidade, apresentando um crescimento mais acentuado com maiores valores destas. A inflexão observada na pressão em função dos altos valores de densidade constitui uma região em que o erro tanto no cálculo de pressão quanto no de densidade é mais elevado, atingindo-se uma região de quase incompressibilidade do fluido. Altas temperaturas também estão associadas a maiores erros na densidade na faixa de 10 a 30 MPa.

**Figura 4.5** – Desempenho da tPC-PSAFT para os Fluidos Refrigerantes Abordados

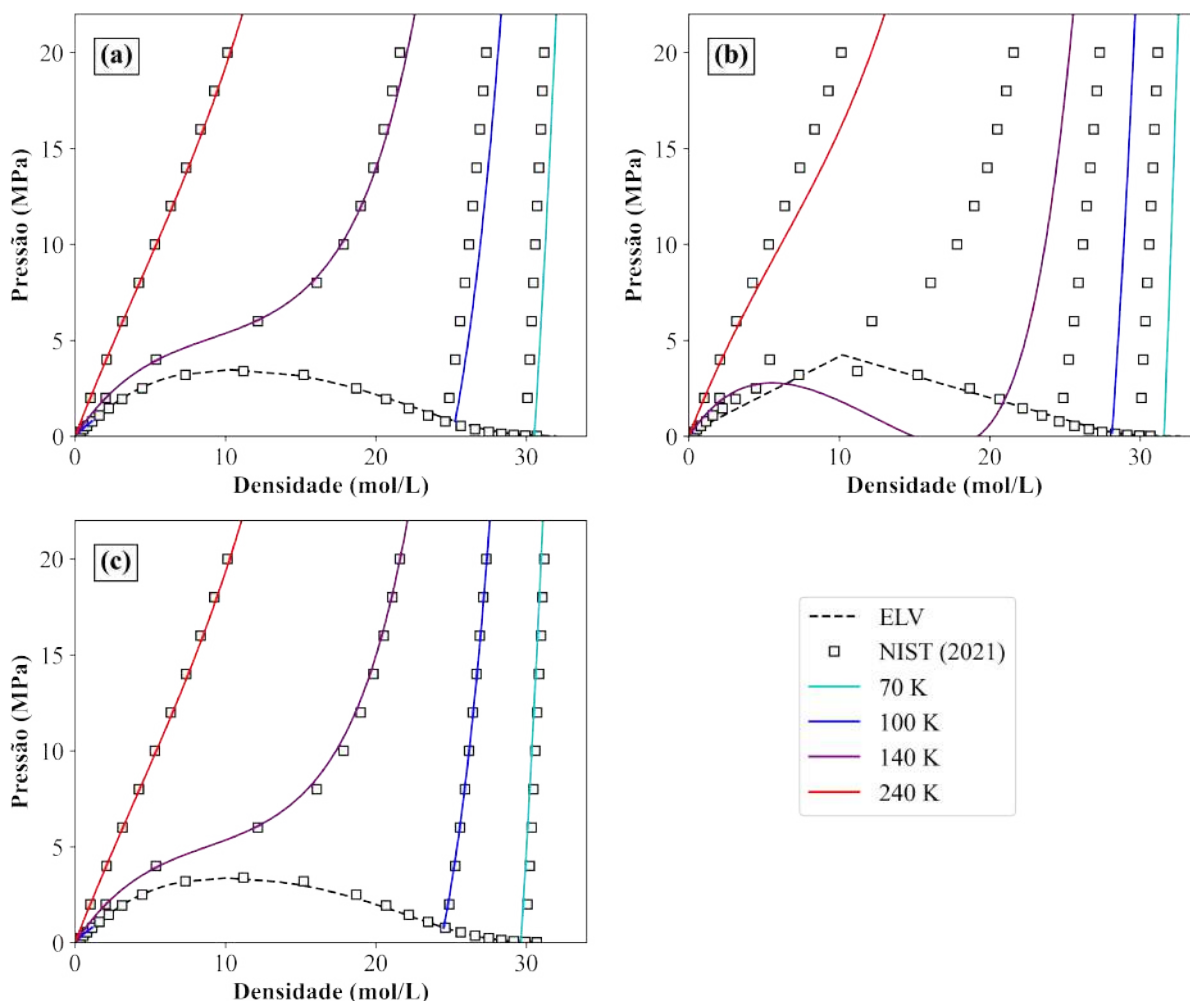


Fonte: Elaboradas pelo autor (2022).

#### 4.3.1.2 Substâncias Puras – Reparametrização do N<sub>2</sub> para a tPC-PSAFT

Dada a possibilidade de estimação de parâmetros no PCP-SAFTware, a reparametrização do nitrogênio (N<sub>2</sub>) foi realizada. A PC-SAFT de Gross e Sadowski correlaciona dados experimentais e de equilíbrio líquido-vapor suficientemente bem, com maiores desvios a maiores temperaturas. Karakatsani e Economou (2006) publicaram um novo conjunto de parâmetros para o N<sub>2</sub> voltados para a implementação do termo polar truncado da tPC-PSAFT que, na etapa de verificação dos cálculos na interface, não geraram um diagrama P- $\rho$ -T compatível com o esperado (**Figura 4.6**).

**Figura 4.6** – Diagrama P- $\rho$ -T para o N<sub>2</sub>



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Nota: **(a)** PC-SAFT, **(b)** tPC-PSAFT e **(c)** Reparametrização (PCP-SAFTware).

O fato do CO<sub>2</sub> e de tantas outras substâncias contempladas nesta nova versão da EdE correlacionarem dados experimentais de forma satisfatória quando implementadas nas mesmas rotinas computacionais a que o N<sub>2</sub> foi submetido levantou a hipótese de que algum equívoco na estimação ou na publicação dos parâmetros tenha sido cometido. Deste modo, como aplicação direta, submeteram-se um total de 400 pontos P- $\rho$ -T pseudoexperimentais oriundos do NIST Livro de Química na Web (2021), tal como conduzido por Karakatsani e Economou, na faixa de temperaturas de (82-126) K para a obtenção de novos parâmetros da tPC-PSAFT.

Conforme mostrado na **Tabela 4.2**, a reparametrização se mostrou mais acurada para descrever dados experimentais para o N<sub>2</sub> do que quando se utiliza o conjunto de parâmetros de Karakatsani e Economou (2006). A reparametrização se faz necessária, visto que nenhuma isoterma foi reproduzida com os parâmetros originais da tPC-PSAFT. A descrição da curva de coexistência, bem como do ponto crítico, deixou a desejar com tais parâmetros. Por esse

**Tabela 4.2** – Conjuntos de Parâmetros Abordados para o N<sub>2</sub>

Parâmetros		PC-SAFT	tPC-PSAFT	PCP-SAFTware
$M$	(g/mol)	28,01 <sup>a</sup>	28,01	28,01
$m$		1,2053 <sup>a</sup>	1,0100 <sup>b</sup>	1,1477
$\sigma$	(Å)	3,3130 <sup>a</sup>	3,5654 <sup>b</sup>	3,4052
$\epsilon/k_B$	(K)	90,96 <sup>a</sup>	122,01 <sup>b</sup>	92,71
$\sigma_p$	(Å)	N/A	4,4411 <sup>b</sup>	4,9917
$Q$	(DÅ)	N/A	1,36 <sup>b</sup>	1,36

Resultados da Parametrização				
$DAM$	(% $P^{sat}$ )	0,34 <sup>a</sup>	1,16 <sup>b</sup>	1,26
	(% $\rho^l$ )	1,50 <sup>a</sup>	2,81 <sup>b</sup>	0,48
$T$	(K)	63–126 <sup>a</sup>	82–126 <sup>b</sup>	82–126

Ponto Crítico				
$T_c$	(K)	126,88	156,55	126,42
$\rho_c$	(mol/L)	10,34	10,22	10,07
$P_c$	(MPa)	3,46	4,24	3,36

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Nota: <sup>a</sup> Gross e Sadowski (2001), <sup>b</sup> Karakatsani e Economou (2006).

contexto, o PCP-SAFTware se mostra como uma ferramenta útil de ajuste para a descrição de dados de forma satisfatória pela EdE tPC-PSAFT.

A problemática da parametrização relatada em Karakatsani e Economou (2006) pôde ser evidenciada com o ponto crítico encontrado ser consideravelmente diferente do experimental (3,40 MPa, 11,2 mol/L, 126,2 K), enquanto que os parâmetros aqui ajustados refletem em pressão e temperatura críticas mais próximas das experimentais dentre os três conjuntos de parâmetros.

A PC-SAFT ainda é a mais bem-sucedida no cálculo de equilíbrio líquido-vapor dentre as três abordagens. Os desvios absolutos médios atingidos foram ainda menores do que os correspondentes ao que Karakatsani e Economou (2006) reportaram com a implementação da tPC-PSAFT para o N<sub>2</sub>. A densidade da fase líquida é melhor descrita pela reparametrização da tPC-PSAFT pela ferramenta construída, mais uma vez fortalecendo a eficácia de parametrizações advindas do PCP-SAFTware frente a EdEs já estabelecidas como a PC-SAFT.

#### 4.3.2 MISTURAS – DIÓXIDO DE CARBONO + n-HEPTANO + n-DODECANO

Para a estimação de parâmetros relativa a misturas, utilizou-se um trabalho também desenvolvido no LRAP por Santos *et al.* (2021). Os autores publicaram dados experimentais de densidade para o sistema ternário (1) dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) + (2) n-heptano (n-C<sub>7</sub>) + (3)

n-dodecano (n-C<sub>12</sub>) em temperaturas de 293,15 a 363,15 K e pressões de 0,1 a 70 MPa. Como os três componentes já estão cadastrados no PCP-SAFTware, a modelagem das misturas abordadas se resumiu à estimação dos parâmetros de interação binária e, como mencionado na **Seção 3**, a dimensão dessa parametrização é igual a três ( $k_{12}$ ,  $k_{13}$  e  $k_{23}$ ). Utilizaram-se os conjuntos de parâmetros de Gross e Sadowski (2001) para o n-C<sub>7</sub> e n-C<sub>12</sub> e de Karakatsani e Economou (2006) para o CO<sub>2</sub>.

Os três parâmetros foram estimados pelo método Nelder-Mead através da minimização da função objetivo a partir das densidades experimentais distribuídas por composição e temperatura, e seus valores, dispostos na **Tabela 4.3**. As curvas pontilhadas na **Figura 4.7** foram obtidas utilizando-se os valores de  $k_{ij}$ s estimados, obtendo-se desvios absolutos médios relativos à densidade muito próximos a 0,5%. Com base nos valores reportados por Gross e Sadowski (2001), a seleção da melhor solução advinda da minimização da função objetivo foi condicionada para que os parâmetros de interação CO<sub>2</sub>-n-C<sub>7</sub> e CO<sub>2</sub>-n-C<sub>12</sub> fossem positivos.

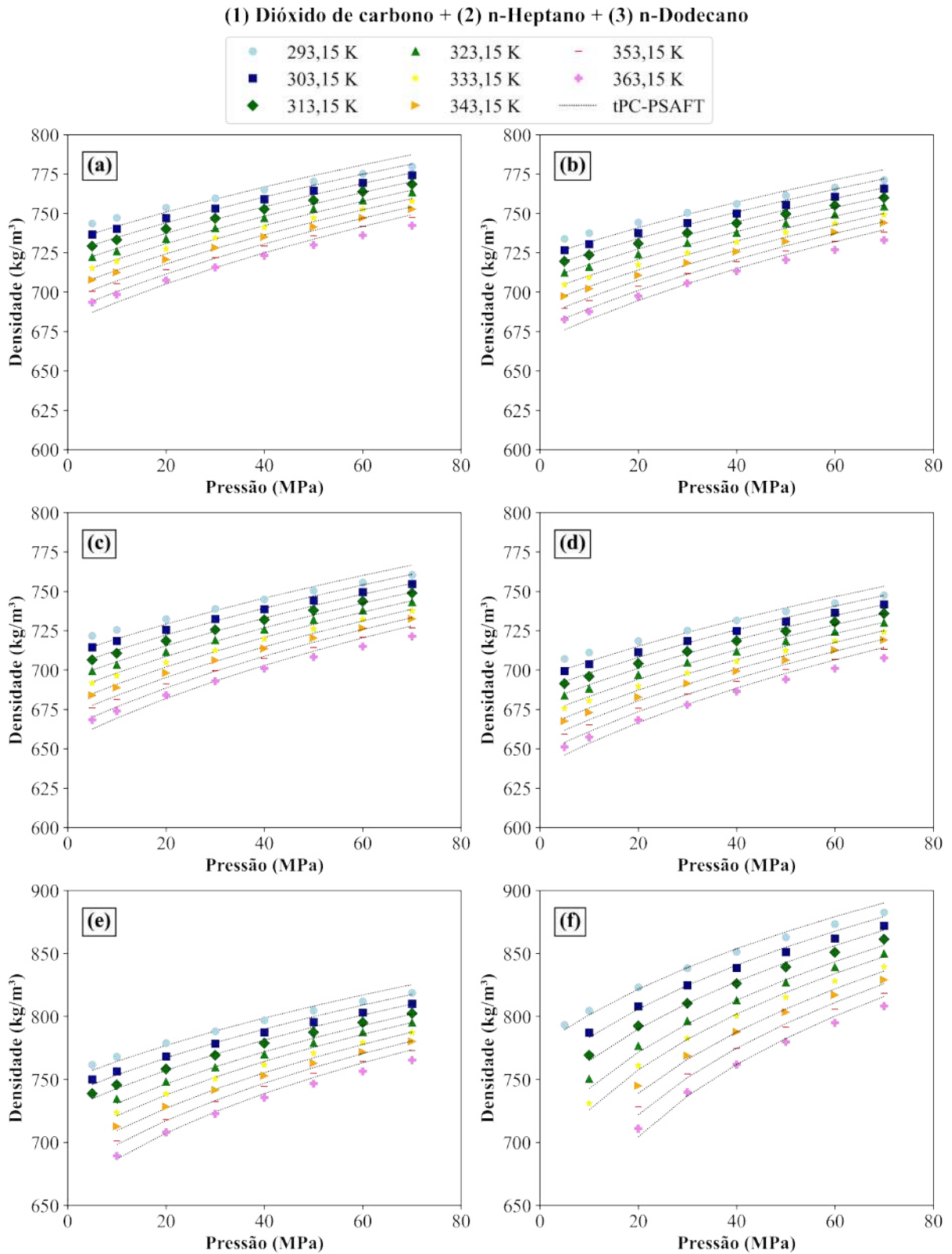
Observou-se que a modelagem da tPC-PSAFT foi menos acurada nas extremidades da faixa de pressões. Tal comportamento advém do desvio observado para os dados experimentais com respeito à parametrização de Gross e Sadowski (2001). A **Figura 4.8** dispõe os desvios associados à EdE tomando-se os pontos experimentais como referência. Desvios na amplitude de 15% foram observados para o n-heptano e de 10% para o n-dodecano, nas pressões de 0,1 MPa e de 70 MPa, sendo mais negativos na medida em que a temperatura aumenta, constatando-se que o erro ocorre sobre a compressibilidade isotérmica. Uma causa muito provável é a limitação do termo repulsivo descrito pelo modelo de poço potencial quadrado.

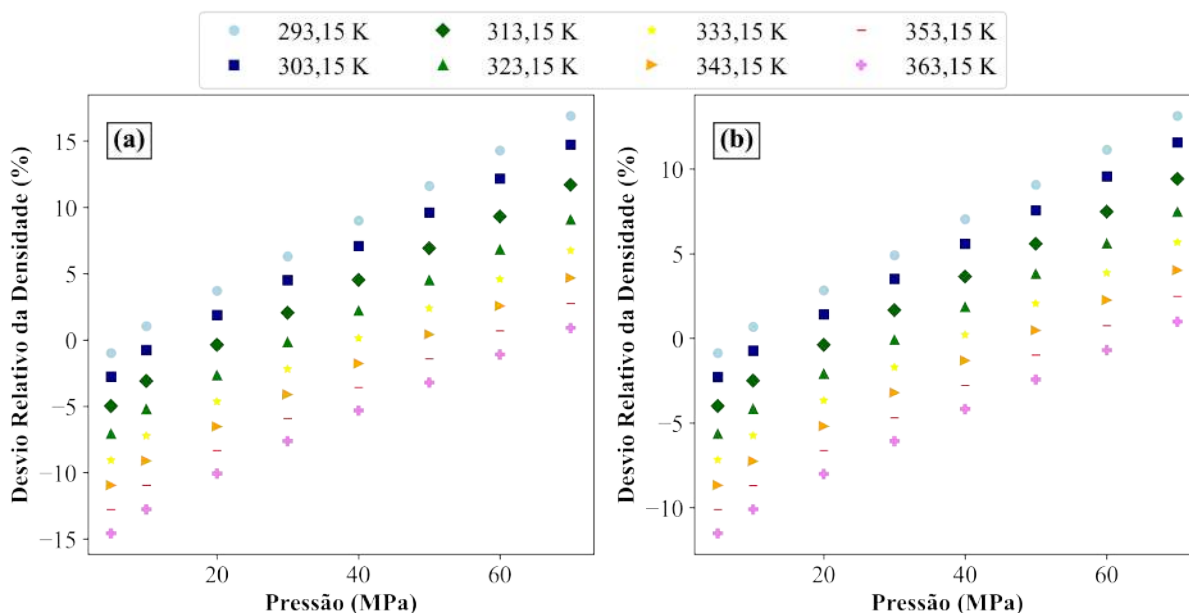
**Tabela 4.3** – Parâmetros de Interação Binária para a Mistura (1) Dióxido de Carbono + (2) n-Heptano + (3) n-Dodecano

Parâmetros	Temperaturas (K)							
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15
$k_{12}$	0,0788	0,1075	0,1104	0,2241	0,2105	0,2231	0,2287	0,2409
$k_{13}$	0,0582	0,0496	0,0557	0,0043	0,0037	0,0084	0,0064	0
$k_{23}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$DAM$ (% $\rho^L$ )	0,50	0,51	0,51	0,51	0,53	0,52	0,53	0,54
$N_{pontos}$	48	47	47	46	46	45	45	45

Fonte: Elaboradas pelo autor (2022).

**Figura 4.7** – Densidades Experimentais e Calculadas para as Misturas de  $\text{CO}_2 + n\text{-C}_7 + n\text{-C}_{12}$



**Figura 4.8** – Desvios Relativos da Densidade para n-C<sub>7</sub> e n-C<sub>12</sub>

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Nota: (a) n-Heptano e (b) n-Dodecano.

O presente perfil de desvios poderia ser atenuado mediante reparametrização dos n-alcenos fazendo-se uso de dados a altas pressões e temperaturas, com posterior ajuste para misturas pela estimação do  $k_{12}$  ou pelo uso de um potencial repulsivo mais factível na estruturação da equação de estado.

Os valores encontrados para  $k_{23}$  são nulos e factíveis com o fato do n-C<sub>7</sub> e do n-C<sub>12</sub> comporem uma mistura ideal pela grande semelhança química entre si. O CO<sub>2</sub> é o que faz o sistema fugir da idealidade e é o componente que atribui parâmetros de interação binária não-nulos ( $k_{12}$  e  $k_{13}$ ) para o sistema.

#### 4.3.3 DESEMPENHO COMPUTACIONAL

O uso da **Equação 3.9** como função objetivo está associado à implementação de vários comandos de repetição devido aos algoritmos empregados na obtenção de densidades e de pontos de ELV serem essencialmente iterativos, demandando-se um significativo tempo computacional quando aliado à complexidade da tPC-PSAFT.

A aplicação da OEP na parametrização de substâncias puras, como já citado na **Seção 3**, é justificada pela necessidade em se delimitar os valores dos parâmetros para que mantivessem seus significados físicos e pela tendência do método convergir para um mínimo global. Como a dimensionalidade do problema de otimização é fixa para substâncias puras, a quantidade de partículas e de buscas bem como os parâmetros de busca são os elementos chave para reduzir o tempo computacional para o ajuste.



Tratando-se de misturas, a dimensionalidade do problema se altera mediante a quantidade de componentes. O uso do método NM é mais rápido por se basear em simples cuja dimensão depende unicamente do problema de otimização, e não há multiplicidade na busca do mínimo como é na OEP. Como é bastante comum que o  $k_{ij}$  assuma valores próximos a 0, estabelecendo-se tal estimativa inicial obtém-se rápida convergência. Notou-se que os desvios entre o modelo e os dados experimentais dos componentes puros possuem influência sobre os desvios observados para as misturas, sendo o parâmetro de interação binária uma forma de diminuir a distância entre modelo e dado de mistura.

#### 4.4 INFLUÊNCIA DO TERMO POLAR

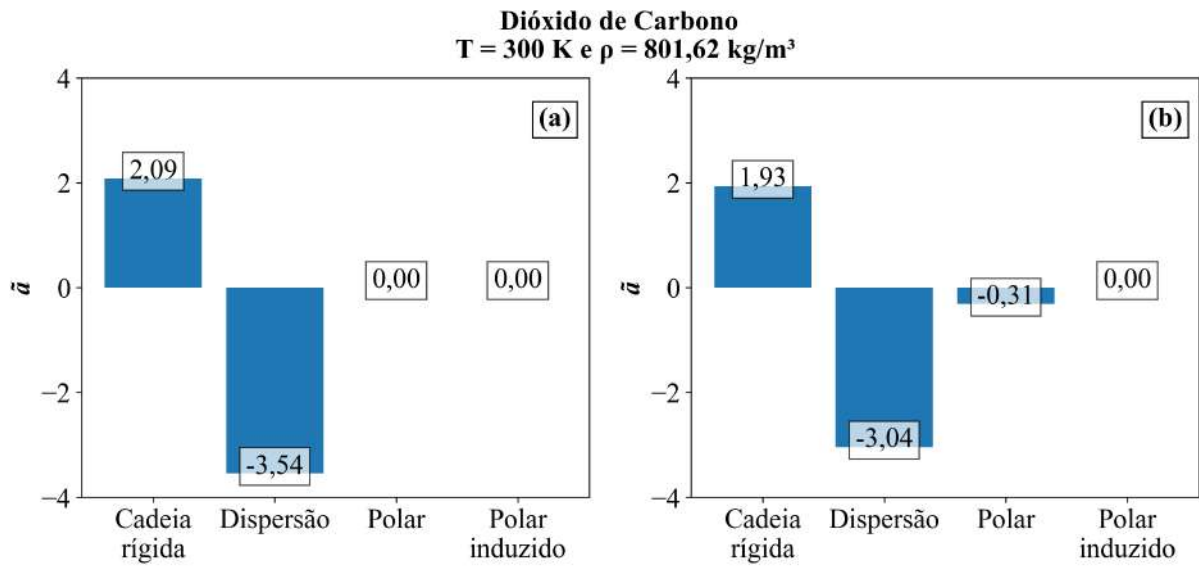
Conforme já citado, a principal diferença entre a PC-SAFT de Gross e Sadowski e a tPC-PSAFT de Karakatsani e Economou se trata na adição de termos referentes a contribuições de interações polares e polares induzidas. O trabalho de Karakatsani e Economou (2006) considera que os parâmetros polares estão distribuídos uniformemente em toda a molécula, desconsiderando-se a abordagem vetorial dos momentos de dipolo, quadrupolo e da polarizabilidade. Tal consideração foi diferenciada visto que o estado da arte na época era de se considerar que somente um fração dos segmentos das moléculas exibiam polaridade.

A tPC-PSAFT advém do truncamento das expressões oriundas da integração de termos relativos a interação entre momentos de dipolo e quadrupolo, além da interação cruzada destes. Com o truncamento das expressões, seria esperado uma piora de desempenho, porém a adição do parâmetro  $\sigma_p$  aumenta o grau de liberdade para a estimação de parâmetros, permitindo que esta EdE se ajuste aos dados experimentais tão bem quanto a sua versão completa, ainda com a vantagem de ser estruturada em expressões matemáticas mais simples.

Para dimensionar o efeito da contribuição do termo de interação polar, considerou-se o ponto  $P$ - $\rho$ - $T = (10 \text{ MPa}, 801,62 \text{ kg/m}^3, 300 \text{ K})$  para o  $\text{CO}_2$  obtido do NIST Livro de Química na Web (2021) e realizou-se o cálculo das energias livres de Helmholtz reduzidas de cada contribuição, compondo-se a **Figura 4.9**.

Observa-se que as contribuições majoritárias são a de cadeia rígida e a de dispersão tanto para a PC-SAFT quanto para a tPC-PSAFT, além disso, é possível constatar que o valor de tais contribuições diferem pouco entre as duas EdEs. O termo polar possui uma magnitude muito pequena na tPC-PSAFT, agindo como uma correção sobre a PC-SAFT original, algo que se observou para todos os cálculos realizados com a EdE. O termo polar induzido, como era de se esperar para moléculas não polarizáveis como o  $\text{CO}_2$ , é nulo e não afeta os cálculos.

**Figura 4.9** – Contribuição dos Termos da PC-SAFT e da tPC-PSAFT



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Nota: (a) PC-SAFT e (b) tPC-PSAFT.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÃO

Uma interface gráfica voltada para cálculos abordando a tPC-PSAFT foi construída com sucesso e nomeada PCP-SAFtware, sendo possível realizar cálculos de pressão, de densidade e de equilíbrio líquido-vapor (BOL-P e ORV-P). Espera-se que o uso difundido do executável favoreça um emprego mais amplo da PC-SAFt/tPC-PSAFT, sob uma mesma implementação, facilitando a checagem de resultados e agilizando cálculos sem a necessidade de futuras e alternativas implementações. A implementação dos códigos em Python foi verificada e se mostrou factível com a EdE descrita na literatura, compondo uma ferramenta executável de código fechado.

O PCP-SAFtware se mostrou uma ferramenta capaz de ajustar dados experimentais mediante a estimação de parâmetros e de fornecer propriedades termodinâmicas de forma fácil e prática. O grande diferencial da tPC-SAFt em relação à PC-SAFt, sua antecessora, é a inclusão de termos referentes às interações intermoleculares advindas dos arranjos que moléculas polares podem assumir gerando momentos de dipolo e de quadrupolo. A diferença entre os termos comuns às duas versões da equação de estado se mostraram muito pequenas, ao passo em que os termos polares assumem pequenos valores que corrigem as contribuições da PC-SAFt original, melhorando a acurácia dos cálculos.

Como sugestões para trabalhos futuros, ficam:

- A modelagem de misturas que ainda não foram e as que já foram reproduzidas pela tPC-PSAFT na literatura, agora pela implementação no PCP-SAFtware, para que haja uma unicidade na literatura de modo que hajam dados compatíveis entre diferentes trabalhos;
- A inclusão das incertezas experimentais na estimação de parâmetros, bem como o tratamento estatístico para a obtenção da incerteza destes;
- A implementação de algoritmos de estabilidade voltados para a tPC-PSAFT para que se possibilite a realização de cálculos *flash*;
- O desenvolvimento de novos aplicativos abordando outras equações de estado de uso significativo, que sejam de acesso e implementação difíceis em demais linguagens de

computação, com a finalidade de se diminuir a distância entre o usuário e a propriedade a ser calculada;

- A implementação da equação de estado tPC-PSAFT em simuladores de processo, para torná-la aplicável de fato executando-a em operações unitárias.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALIN, J. *Excel sheet for calculation of thermodynamic properties of pure compounds or mixtures of up to 3 components by the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) thermodynamic model*. 2018.
- ANP. *Estudo sobre o Aproveitamento do Gás Natural do Pré-Sal*. Brasília, 2020.
- AUDET, C.; HARE, W. *Derivative-Free and Blackbox Optimization*. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- CHAPMAN, W. *et al.* New reference equation of state of associating liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES*, v. 29, p. 1709–1721, ago. 1990.
- CLERC, M. *Particle Swarm Optimization*. London: ISTE, 2006.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Application of Perturbation Theory to a Hard-Chain Reference Fluid: An Equation of State for Square-Well Chains. *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, p. 183–199, fev. 2000.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES*, v. 40, jan. 2001.
- HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, p. 1994–2005, 1991.
- KARAKATSANI, E.; ECONOMOU, I. Perturbed chain-statistical associating fluid theory extended to dipolar and quadrupolar molecular fluids. *The Journal of Physical Chemistry. B*, v. 110, p. 9252–61, jun. 2006.
- KARAKATSANI, E.; KONTOGEORGIS, G.; ECONOMOU, I. Evaluation of the truncated perturbed chain-polar statistical associating fluid theory for complex mixture fluid phase equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 45, n. 17, p. 6063–6074, 2006.
- KARAKATSANI, E.; SPYRIOUNI, T.; ECONOMOU, I. Extended statistical associating fluid theory (SAFT) equations of state for dipolar fluids. *AIChE Journal*, v. 51, p. 2328 – 2342, 08 2005.

KONTOGEOGRIS, G. M. *et al.* Equations of state in three centuries. Are we closer to arriving to a single model for all applications? *Chemical Engineering Science: X*, v. 7, p. 100060, 2020.

MARTÍN, A. *et al.* Teaching advanced equations of state in applied thermodynamics courses using open source programs. *Education for Chemical Engineers*, v. 6, 12 2011.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. *Livro de Química na Web - Base de dados de Referência Padrão do NIST número 69*. Oxford, 2021. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>.

PRIVAT, R.; GANI, R.; JAUBERT, J.-N. Are safe results obtained when the PC-SAFT equation of state is applied to ordinary pure chemicals? *Fluid Phase Equilibria*, v. 295, p. 76–92, 11 2010.

QIU, G.; MENG, X.; WU, J. Density measurements for 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 60, p. 150–158, 2013.

RAABE, G. Molecular simulation data for the vapor-liquid phase equilibria of binary mixtures of HFO-1123 with R-32, R-1234yf, R-1234ze(E), R-134a and CO<sub>2</sub> and their modelling by the PCP-SAFT equation of state. *Data in Brief*, v. 25, p. 104014, 2019.

SAMPSON, C. C. *et al.* Dielectric permittivity, polarizability and dipole moment of refrigerants R1234ze(E) and R1234yf determined using a microwave re-entrant cavity resonator. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 128, p. 148–158, 2019.

SANTOS, D. C. *et al.* Density of n-Heptane + n-Dodecane and Carbon Dioxide + n-Heptane + n-Dodecane Mixtures up to 70 mpa from (293.15 to 363.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 66, n. 3, p. 1305–1318, 2021.

SAUER, T. *Numerical Analysis*. Nova Iorque: Pearson, 2019.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2018.

SONG, Y. *et al.* Density Behavior of CO<sub>2</sub> + Decane Mixtures by Modified SAFT Equation of State. In: . [S.l.: s.n.], 2014. v. 61.

SONG, Y. *et al.* Density measurement and PC-SAFT/tPC-PSAFT modeling of the CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O system over a wide temperature range. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 59, p. 14001410, 04 2014.

SPEIGHT, J. G. *Introduction to Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands*. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2016.

WERTHEIM, M. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *Journal of Statistical Physics*, v. 35, p. 19–34, 1984.

WERTHEIM, M. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *Journal of Statistical Physics*, v. 35, p. 35–47, 1984.

WERTHEIM, M. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. *Journal of Statistical Physics*, v. 42, p. 459–476, 1986.

WERTHEIM, M. Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *Journal of Statistical Physics*, v. 42, p. 477–492, 1986.

ZHANG, Y. *et al.* (p,  $\rho$ , t) behavior of CO<sub>2</sub> + Tetradecane Systems: Experiments and Thermodynamic Modeling. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 60, n. 5, p. 1476–1486, 2015.

## APÊNDICE

# A

## EXPRESSÕES DESENVOLVIDAS PARA OS TERMOS POLARES DA tPC-PSAFT

### A.1 FATOR DE COMPRESSIBILIDADE Z

A partir da energia livre de Helmholtz reduzida  $\tilde{a}$ , obtém-se Z pela **Equação A.1**.

$$Z = \eta \left( \frac{\partial \tilde{a}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (\text{A.1})$$

Com  $\tilde{a}$  sendo descrita por uma aproximação de Padé (**Equação A.2**), a primeira derivada com respeito à  $\eta$  é dada pela **Equação A.3**.

$$\tilde{a} = \bar{m} \frac{\tilde{a}_2}{1 - \frac{\tilde{a}_3}{\tilde{a}_2}} \quad (\text{A.2})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} = \bar{m} \tilde{a}_2 \frac{\left[ \tilde{a}_2 \left( \frac{\partial \tilde{a}_2}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} - 2\tilde{a}_3 \left( \frac{\partial \tilde{a}_2}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} + \tilde{a}_2 \left( \frac{\partial \tilde{a}_3}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \right]}{(\tilde{a}_2 - \tilde{a}_3)^2} \quad (\text{A.3})$$

#### A.1.1 TERMO POLAR

Os termos de dois corpos  $\tilde{a}_2^{\text{polar}}$  e  $\tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}}$  dependem diretamente de  $\eta$ .

$$\tilde{a}_2^{\text{polar}} = -\frac{1}{(\tilde{T})^2} \left[ \frac{4}{3} \frac{\tilde{\mu}^4}{K^3} + \frac{12}{5} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^2}{K^5} + \frac{12}{5} \frac{\tilde{Q}^4}{K^7} \right] \eta \quad (\text{A.4})$$

$$\tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}} = \frac{1}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{6}{5} \frac{\tilde{\mu}^4 \tilde{Q}^2}{K^8} + \frac{144}{175} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^4}{K^{10}} + \frac{72}{245} \frac{\tilde{Q}^6}{K^{12}} \right] \eta \quad (\text{A.5})$$



onde as regras de misturas descritas pelas **Equações A.7-A.9** são empregadas

$$\epsilon/k_B = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j (\epsilon_{ij}/k_B) d_{ij}^3}{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j d_{ij}^3} \quad (\text{A.6})$$

$$K^3 = \frac{\sum_i^{N_c} x_i m_i K_i^3}{\bar{m}} \quad (\text{A.7})$$

$$\tilde{\mu}_{2 \text{ corpos}} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j \sqrt{\tilde{\mu}_i \tilde{\mu}_j}}{\bar{m}^2} \quad (\text{A.8})$$

$$\tilde{Q}_{2 \text{ corpos}} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j \sqrt{\tilde{Q}_i \tilde{Q}_j}}{\bar{m}^2} \quad (\text{A.9})$$

e as propriedades para cada componente  $i$  são definidas pelas **Equações A.10-A.13**.

$$\tilde{T}_i = \frac{T}{(\epsilon_i/k_B)} \quad (\text{A.10})$$

$$\tilde{\mu}_i = 85,12 \frac{\mu_i/m_i}{\sqrt{(\epsilon_i/k_B) \sigma_i^3}} \quad (\text{A.11})$$

$$\tilde{Q}_i = 85,12 \frac{Q_i/m_i}{\sqrt{(\epsilon_i/k_B) \sigma_i^5}} \quad (\text{A.12})$$

$$K_i = \frac{\sigma_{p,i}}{\sigma_i} \quad (\text{A.13})$$

O termo de terceira ordem  $\tilde{a}_3^{\text{polar}}$  é definido pela soma de uma contribuição de dois corpos  $\tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}}$  (**Equação A.5**) e de três corpos  $\tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}$  (**Equação A.15**).

$$\tilde{a}_3^{\text{polar}} = \tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}} + \tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}} \quad (\text{A.14})$$

$$\tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}} = \frac{1}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{10}{9} \frac{\tilde{\mu}^6}{K^3} + \frac{159}{125} \frac{\Lambda^6}{K^5} + \frac{689}{1.000} \frac{\Gamma^6}{K^7} + \frac{243}{800} \frac{\tilde{Q}^6}{K^9} \right] \eta^2 \quad (\text{A.15})$$

onde algumas das regras de mistura precisam ser adaptadas e outras surgem para o termo de três

corpos (Equações A.16-A.19).

$$\tilde{\mu}_3 \text{ corpos} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} \sum_k^{N_c} x_i x_j x_k m_i m_j m_k (\tilde{\mu}_i \tilde{\mu}_j \tilde{\mu}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} \quad (\text{A.16})$$

$$\tilde{Q}_3 \text{ corpos} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} \sum_k^{N_c} x_i x_j x_k m_i m_j m_k (\tilde{Q}_i \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} \quad (\text{A.17})$$

$$\Lambda^{1/3} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} \sum_k^{N_c} x_i x_j x_k m_i m_j m_k (\tilde{\mu}_i \tilde{\mu}_j \tilde{Q}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} \quad (\text{A.18})$$

$$\Gamma^{1/3} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} \sum_k^{N_c} x_i x_j x_k m_i m_j m_k (\tilde{\mu}_i \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} \quad (\text{A.19})$$

Com tais definições, as derivadas com respeito à  $\eta$  são obtidas.

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{polar}}}{\partial \eta} \right) = -\frac{1}{(\tilde{T})^2} \left[ \frac{4}{3} \frac{\tilde{\mu}^4}{K^3} + \frac{12}{5} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^2}{K^5} + \frac{12}{5} \frac{\tilde{Q}^4}{K^7} \right] \quad (\text{A.20})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}_3^{\text{polar}}}{\partial \eta} \right) = \left( \frac{\partial \tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}}}{\partial \eta} \right) + \left( \frac{\partial \tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}}{\partial \eta} \right) \quad (\text{A.21})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}}}{\partial \eta} \right) = \frac{1}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{6}{5} \frac{\tilde{\mu}^4 \tilde{Q}^2}{K^8} + \frac{144}{175} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^4}{K^{10}} + \frac{72}{245} \frac{\tilde{Q}^6}{K^{12}} \right] \quad (\text{A.22})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}}{\partial \eta} \right) = \frac{2}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{10}{9} \frac{\tilde{\mu}^6}{K^3} + \frac{159}{125} \frac{\Lambda^6}{K^5} + \frac{689}{1000} \frac{\Gamma^6}{K^7} + \frac{243}{800} \frac{\tilde{Q}^6}{K^9} \right] \eta \quad (\text{A.23})$$

### A.1.2 TERMO POLAR INDUZIDO

As expressões são obtidas de maneira similar àquelas correspondentes ao termo polar.

$$\tilde{a}_2^{\text{ind}} = -\frac{8}{\tilde{T}} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{\alpha}}{K^3} \eta \quad (\text{A.24})$$

$$\tilde{a}_3^{\text{ind}} = \frac{10}{(\tilde{T})^2} \frac{\tilde{\mu}^4 \tilde{\alpha}}{K^3} \eta^2 \quad (\text{A.25})$$

onde as **Equações A.26** e **A.27** são utilizadas como regra de mistura

$$\tilde{\alpha}_2 \text{ corpus} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j \sqrt{\tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_j}}{\bar{m}^2} \quad (\text{A.26})$$

$$\tilde{\alpha}_3 \text{ corpus} = \frac{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} \sum_k^{N_c} x_i x_j x_k m_i m_j m_k (\tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_j \tilde{\alpha}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} \quad (\text{A.27})$$

e a polarizabilidade reduzida  $\tilde{\alpha}$  é definida pela **Equação A.28**.

$$\tilde{\alpha}_i = \frac{\alpha_i}{m_i \sigma_i^3} \quad (\text{A.28})$$

Logo:

$$\left( \frac{\partial \tilde{\alpha}_2^{\text{ind}}}{\partial \eta} \right) = -\frac{8}{\tilde{T}} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{\alpha}}{K^3} \quad (\text{A.29})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{\alpha}_3^{\text{polar}}}{\partial \eta} \right) = \frac{20}{(\tilde{T})^2} \frac{\tilde{\mu}^4 \tilde{\alpha}}{K^3} \eta \quad (\text{A.30})$$

## A.2 COEFICIENTE DE FUGACIDADE $\phi$

O coeficiente de fugacidade de um componente  $k$  de uma mistura é definido pelas **Equações A.31** e **A.32**.

$$\ln \phi_k = \frac{\mu_k^R(T, V)}{k_B T} - \ln Z \quad (\text{A.31})$$

$$\frac{\mu_k^R(T, V)}{k_B T} = \tilde{a}^R + (Z - 1) + \left( \frac{\partial \tilde{a}^R}{\partial x_k} \right)_{T, V, x_i \neq k} - \sum_{j=1}^{N_c} \left[ x_j \left( \frac{\partial \tilde{a}^R}{\partial x_k} \right)_{T, V, x_i \neq k} \right] \quad (\text{A.32})$$

A derivada da  $\tilde{a}$  com respeito à fração molar do componente  $k$  ( $x_k$ ) é descrita pela **Equação A.33**.

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_j \neq k} = \tilde{a} \left( \frac{m_k}{\bar{m}} \right) + \left( \frac{\partial \tilde{a}}{\partial \tilde{a}_2} \right) \left( \frac{\partial \tilde{a}_2}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_j \neq k} + \left( \frac{\partial \tilde{a}}{\partial \tilde{a}_3} \right) \left( \frac{\partial \tilde{a}_3}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_j \neq k} \quad (\text{A.33})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}}{\partial \tilde{a}_2} \right) = \bar{m} \tilde{a}_2^{\text{polar}} \frac{\tilde{a}_2^{\text{polar}} - 2\tilde{a}_3^{\text{polar}}}{(\tilde{a}_2^{\text{polar}} - \tilde{a}_3^{\text{polar}})^2} \quad (\text{A.34})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}}{\partial \tilde{a}_3} \right) = \bar{m} \frac{1}{\left( 1 - \frac{\tilde{a}_3^{\text{polar}}}{\tilde{a}_2^{\text{polar}}} \right)^2} \quad (\text{A.35})$$

### A.2.1 TERMO POLAR

Os termos  $\tilde{T}$ ,  $K$ ,  $\tilde{\mu}$  e  $\tilde{Q}$  dependem da composição por conta das regras de mistura associadas a estes. Para os termos  $\tilde{a}_2^{\text{polar}}$ ,  $\tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}}$  e  $\tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}$ , a **Equação A.36** é válida.

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \tilde{a}_n^{\text{polar}}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} &= \left( \frac{\partial \tilde{a}_n^{\text{polar}}}{\partial \tilde{T}} \right) \left( \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} + \left( \frac{\partial \tilde{a}_n^{\text{polar}}}{\partial K} \right) \left( \frac{\partial K}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} + \left( \frac{\partial \tilde{a}_n^{\text{polar}}}{\partial \tilde{\mu}} \right) \left( \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} + \\ &+ \left( \frac{\partial \tilde{a}_n^{\text{polar}}}{\partial \tilde{Q}} \right) \left( \frac{\partial \tilde{Q}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

#### A.2.1.1 Derivadas do Termo $\tilde{a}_2^{\text{polar}}$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{polar}}}{\partial \tilde{T}} \right) = \frac{2}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{4}{3} \frac{\tilde{\mu}^4}{K^3} + \frac{12}{5} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^2}{K^5} + \frac{12}{5} \frac{\tilde{Q}^4}{K^7} \right] \eta \quad (\text{A.37})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{polar}}}{\partial \tilde{\mu}} \right) = -\frac{1}{(\tilde{T})^2} \left[ \frac{16}{3} \frac{\tilde{\mu}^3}{K^3} + \frac{24}{5} \frac{\tilde{\mu} \tilde{Q}^2}{K^5} \right] \eta \quad (\text{A.38})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{polar}}}{\partial \tilde{Q}} \right) = -\frac{1}{(\tilde{T})^2} \left[ \frac{24}{5} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}}{K^5} + \frac{48}{5} \frac{\tilde{Q}^6}{K^7} \right] \eta \quad (\text{A.39})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{polar}}}{\partial K} \right) = \frac{1}{(\tilde{T})^2} \left[ 4 \frac{\tilde{\mu}^4}{K^4} + 12 \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^2}{K^6} + \frac{84}{5} \frac{\tilde{Q}^4}{K^8} \right] \eta \quad (\text{A.40})$$

#### A.2.1.2 Derivadas do Termo $\tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}}$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}}}{\partial \tilde{T}} \right) = -\frac{3}{(\tilde{T})^4} \left[ \frac{6}{5} \frac{\tilde{\mu}^4 \tilde{Q}^2}{K^8} + \frac{144}{175} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^4}{K^{10}} + \frac{72}{245} \frac{\tilde{Q}^6}{K^{12}} \right] \eta \quad (\text{A.41})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}}}{\partial \tilde{\mu}} \right) = \frac{1}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{24}{5} \frac{\tilde{\mu}^3 \tilde{Q}^2}{K^8} + \frac{288}{175} \frac{\tilde{\mu} \tilde{Q}^4}{K^{10}} \right] \eta \quad (\text{A.42})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}}}{\partial \tilde{Q}} \right) = \frac{1}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{12}{5} \frac{\tilde{\mu}^4 \tilde{Q}}{K^8} + \frac{576}{175} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^3}{K^{10}} + \frac{432}{245} \frac{\tilde{Q}^5}{K^{12}} \right] \eta \quad (\text{A.43})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}_{3,2}^{\text{polar}}}{\partial K} \right) = -\frac{1}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{48}{5} \frac{\tilde{\mu}^4 \tilde{Q}^2}{K^9} + \frac{1.440}{175} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^4}{K^{11}} + \frac{864}{245} \frac{\tilde{Q}^6}{K^{13}} \right] \eta \quad (\text{A.44})$$

### A.2.1.3 Derivadas do Termo $\tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}}{\partial \tilde{T}}\right) = -\frac{3}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{10}{9} \frac{\tilde{\mu}^6}{K^3} + \frac{159}{125} \frac{\Lambda^6}{K^5} + \frac{689}{1.000} \frac{\Gamma^6}{K^7} + \frac{243}{800} \frac{\tilde{Q}^6}{K^9} \right] \eta^2 \quad (\text{A.45})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}}{\partial \tilde{\mu}}\right) = \frac{1}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{60}{9} \frac{\tilde{\mu}^5}{K^3} \right] \eta^2 \quad (\text{A.46})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}}{\partial \tilde{Q}}\right) = \frac{1}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{1.458}{800} \frac{\tilde{Q}^5}{K^9} \right] \eta^2 \quad (\text{A.47})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}}{\partial \Lambda}\right) = \frac{1}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{954}{125} \frac{\Lambda^5}{K^5} \right] \eta^2 \quad (\text{A.48})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}}{\partial \Gamma}\right) = \frac{1}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{4.134}{1.000} \frac{\Gamma^5}{K^7} \right] \eta^2 \quad (\text{A.49})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_{3,3}^{\text{polar}}}{\partial K}\right) = -\frac{1}{(\tilde{T})^3} \left[ \frac{30}{9} \frac{\tilde{\mu}^6}{K^4} + \frac{795}{125} \frac{\Lambda^6}{K^6} + \frac{689}{4.823} \frac{\Gamma^6}{K^8} + \frac{2.187}{800} \frac{\tilde{Q}^6}{K^{10}} \right] \eta^2 \quad (\text{A.50})$$

## A.2.2 TERMO POLAR INDUZIDO

Introduz-se aqui a dependência de  $\tilde{\alpha}$  com a composição, mediante as regras de mistura descritas pelas **Equações A.26 e A.27**.

### A.2.2.1 Derivadas do Termo $\tilde{a}_2^{\text{ind}}$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{ind}}}{\partial \tilde{T}}\right) = \frac{8}{(\tilde{T})^2} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{\alpha}}{K^3} \eta \quad (\text{A.51})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{ind}}}{\partial \tilde{\mu}}\right) = -\frac{16}{\tilde{T}} \frac{\tilde{\mu} \tilde{\alpha}}{K^3} \eta \quad (\text{A.52})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{ind}}}{\partial \tilde{\alpha}}\right) = -\frac{8}{\tilde{T}} \frac{\tilde{\mu}^2}{K^3} \eta \quad (\text{A.53})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{ind}}}{\partial K}\right) = \frac{24}{\tilde{T}} \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{\alpha}}{K^4} \eta \quad (\text{A.54})$$

### A.2.2.2 Derivadas do Termo $\tilde{a}_3^{\text{ind}}$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_3^{\text{ind}}}{\partial \tilde{T}}\right) = -\frac{20}{(\tilde{T})^3} \frac{\tilde{\mu}^4 \tilde{\alpha}}{K^3} \eta^2 \quad (\text{A.55})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_3^{\text{ind}}}{\partial \tilde{\mu}}\right) = \frac{40}{(\tilde{T})^2} \frac{\tilde{\mu}^3 \tilde{\alpha}}{K^3} \eta^2 \quad (\text{A.56})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_3^{\text{ind}}}{\partial \tilde{\alpha}}\right) = \frac{10}{(\tilde{T})^2} \frac{\tilde{\mu}^4}{K^3} \eta^2 \quad (\text{A.57})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}_3^{\text{ind}}}{\partial K}\right) = -\frac{30}{(\tilde{T})^3} \frac{\tilde{\mu}^4 \tilde{\alpha}}{K^4} \eta^2 \quad (\text{A.58})$$

## A.3 DERIVADAS ADICIONAIS

$$\left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = -\frac{\tilde{T}}{(\epsilon/k_B)} \left(\frac{\partial(\epsilon/k_B)}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} \quad (\text{A.59})$$

$$\left(\frac{\partial(\epsilon/k_B)}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = \frac{2 \sum_i^{N_c} x_i m_i m_k (\epsilon_{ik}/k_B) d_{ik}^3 - (\epsilon/k_B) x_i m_i m_k d_{ik}^3}{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j d_{ij}^3} \quad (\text{A.60})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_2 \text{ corpus}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = \frac{2 \sum_i^{N_c} x_i m_i m_k \sqrt{\tilde{\mu}_i \tilde{\mu}_k}}{\bar{m}^2} - 2 \tilde{\mu}_2 \text{ corpus} \left(\frac{m_k}{\bar{m}}\right) \quad (\text{A.61})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{Q}_2 \text{ corpus}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = \frac{2 \sum_i^{N_c} x_i m_i m_k \sqrt{\tilde{Q}_i \tilde{Q}_k}}{\bar{m}^2} - 2 \tilde{Q}_2 \text{ corpus} \left(\frac{m_k}{\bar{m}}\right) \quad (\text{A.62})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}_2 \text{ corpus}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = \frac{2 \sum_i^{N_c} x_i m_i m_k \sqrt{\tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_k}}{\bar{m}^2} - 2 \tilde{\alpha}_2 \text{ corpus} \left(\frac{m_k}{\bar{m}}\right) \quad (\text{A.63})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_3 \text{ corpus}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = \frac{3 \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j m_k (\tilde{\mu}_i \tilde{\mu}_j \tilde{\mu}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} - 3 \tilde{\mu}_3 \text{ corpus} \left(\frac{m_k}{\bar{m}}\right) \quad (\text{A.64})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{Q}_{3 \text{ corpos}}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = \frac{3 \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j m_k (\tilde{Q}_i \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} - 3 \tilde{Q}_{3 \text{ corpos}} \left(\frac{m_k}{\bar{m}}\right) \quad (\text{A.65})$$

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = 3 \Lambda^{-2/3} \left[ \frac{3 \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j m_k (\tilde{\mu}_i \tilde{\mu}_j \tilde{Q}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} - 3 \Lambda \left(\frac{m_k}{\bar{m}}\right) \right] \quad (\text{A.66})$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = 3 \Gamma^{-2/3} \left[ \frac{3 \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j m_k (\tilde{\mu}_i \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} - 3 \Gamma \left(\frac{m_k}{\bar{m}}\right) \right] \quad (\text{A.67})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}_{3 \text{ corpos}}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = \frac{3 \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} x_i x_j m_i m_j m_k (\tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_j \tilde{\alpha}_k)^{1/3}}{\bar{m}^3} - 3 \tilde{\alpha}_{3 \text{ corpos}} \left(\frac{m_k}{\bar{m}}\right) \quad (\text{A.68})$$

## APÊNDICE

# B

## MANUAL DO PCP-SAFtware

O manual no formato pdf está incluído nos arquivos do PCP-SAFtware. A interface gráfica está disponível em <https://pcpsaftware.blogspot.com/>. A leitura completa do material antes do uso do aplicativo é recomendada. Qualquer erro ou situação inesperada pode ser reportada no próprio blog.



O PCP-SAFtware é uma interface gráfica que fornece propriedades PVT através da equação de estado baseada na Teoria de Fluidos Polares de Associação Estatística com Cadeia Perturbada com Termos Truncados (TPC-PSAFT) de Karakatsani e Economou (2006).

Dada a dificuldade acerca da implementação desta equação de estado, o PCP-SAFtware foi confeccionado com o objetivo de tornar os cálculos com a TPC-PSAFT mais acessíveis e práticos.

Esta ferramenta conta com 91 substâncias contendo os parâmetros originais reportados nos trabalhos de Gross e Sadowski (2001), de Karakatsani, Spyriouni e Economou (2005) e de Karakatsani e Economou (2006); sendo também possível adicionar qualquer outro fluido adequadamente parametrizado. Pode-se formular misturas com até dez componentes bem como carregar misturas formuladas e salvas previamente.

Cálculos de pressão e de densidade podem ser realizados facilmente e exportados para um arquivo de Microsoft Excel.

Pontos de bolha e de orvalho também podem ser calculados mediante estimativas iniciais, também possuindo suporte para exportar resultados para um arquivo Excel.

Para demais informações ou relatos de bugs, contate [isaquesgoncalves@yahoo.com](mailto:isaquesgoncalves@yahoo.com).

Atenciosamente,  
Isaque Gonçalves



3

## COMO EXECUTAR

Nome	Data de criação	Data de modificação	Tamanho
icone	02/07/2021 19:29		290 KB
img01	02/07/2021 19:08	Arquivo PNG	204 KB
img02	11/06/2021 12:52	Arquivo PNG	288 KB
sbamp3ind.dll	28/02/2021 09:50	Extensão de aplica...	1.873 KB
mat_come3.LIB	12/05/2021 09:58	Extensão de aplica...	121.508 KB
mat_ded3.LIB	12/05/2021 09:58	Extensão de aplica...	22.589 KB
mat_insd3Presd3.LIB	12/05/2021 09:58	Extensão de aplica...	33.666 KB
mat_mec3.LIB	12/05/2021 09:58	Extensão de aplica...	42.740 KB
PCP-SAFWare.exe	28/06/2021 19:44	Aplicativo	278 KB
python36.dll	13/04/2021 17:05	Extensão de aplica...	4.100 KB
VCRUNTIME140.dll	06/09/2010 07:10	Extensão de aplica...	100 KB

Clicar duas vezes com o botão esquerdo do mouse no arquivo  PCP-SAFWare.exe.

A tela inicial da interface será aberta, conforme imagem abaixo:



## FUNCIONALIDADES

4

A interface contém as seguintes funcionalidades:



Gerenciamento de misturas



Cálculo de pressão



Cálculo de densidade



Cálculo de ponto de bolha (BOL-P)



Cálculo de ponto de orvalho (ORV-P)



Exportação de resultado para planilha do Microsoft Excel



Estimação de parâmetros

5

## FUNCIONALIDADES



## FUNCIONALIDADES



6

Para fazer misturas:

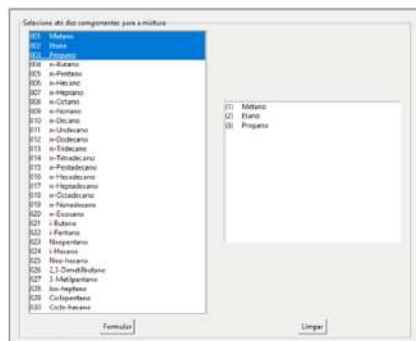
Selecionar os componentes na lista.

Clicar em Formular.

Em caso de selecionar um componente por engano:

Clicar em Limpar.

Refazer mistura.



Para inserir a composição da mistura:

Selecionar a unidade % Molar ou % Massa.

Inserir valores.

Clicar em Normalizar.

Para inserir parâmetros de interação binária ( $k_{ij}$ ):

Clicar em Parâmetros de interação binária.

Inserir valores.

Clicar em Concluir.



Clicar em Finalizar ou em Substâncias para reiniciar.

Para salvar misturas formuladas:

Clicar em Salvar mistura.

Para carregar misturas formuladas:

Clicar em Carregar mistura.

Selecionar o arquivo pckl com o nome e composição da mistura.



**Para inserir novas substâncias:**

Clicar em Adicionar fluido.

Adicionar fluido

Inserir parâmetros.

Clicar em Incluir e salvar.

**Para carregar substâncias já criadas:**

Clicar em Adicionar fluido.

Clicar em Carregar fluido.

Selecionar arquivo pckl com o nome da substância.

Incluir um novo fluido

Nome:

M:  g/mol

m:

α:  Å

r/c:  K

op:  Å

u:  D

Q:  DA

α:  Å<sup>3</sup>

Incluir e salvar

Carregar fluido

**Para calcular pressões:**

Selecionar as unidades de Temperatura e Densidade.

Inserir limites inferior e superior de Temperatura e de Densidade.

Inserir em Quantidade de matéria.

Clicar em Calcular.

Dados de entrada

Temperatura	Densidade
Inicial: <input type="text" value="273.15"/>	<input type="text" value="0.1"/>
Final: <input type="text" value="313.15"/>	<input type="text" value="100"/>
Passo: <input type="text" value="10"/>	<input type="text" value="5"/>

K     kg/m<sup>3</sup>  
 °C     mol/L  
 lb/ft<sup>3</sup>

Quantidade de matéria:  mol

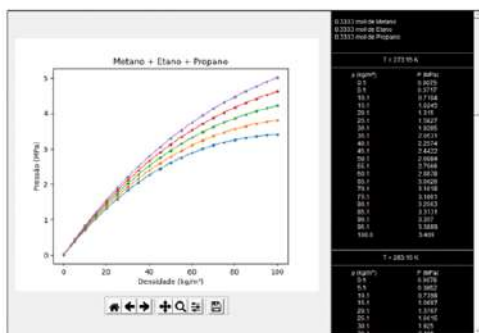
MPa     psi     mmHg

Calcular

**Para visualizar as pressões calculadas:**

Utilizar as ferramentas de gráfico.

Utilizar o display de valores calculados.

**Para calcular densidades:**

Selecionar as unidades de Temperatura e Pressão.

Inserir limites inferior e superior de Temperatura e de Pressão.

Inserir em Quantidade de matéria.

Clicar em Calcular.

Dados de entrada

Temperatura	Pressão
Inicial: <input type="text" value="273.15"/>	<input type="text" value="0.1"/>
Final: <input type="text" value="313.15"/>	<input type="text" value="10"/>
Passo: <input type="text" value="10"/>	<input type="text" value="1"/>

K     MPa  
 °C     psi  
 mmHg

Quantidade de matéria:  mol

kg/m<sup>3</sup>     mol/L     lb/ft<sup>3</sup>

Calcular

Para otimizar o cálculo de densidades pelo método de Newton-Raphson:

- Inserir a Tolerância sobre densidade.
- Inserir Número máximo de iterações.
- Clicar em Salvar configurações.
- Clicar em Calcular.

1) Regiões monofásicas apresentarão raiz de líquido igual a de vapor mediante convergência do método de Newton-Raphson.

2) Pontos de pressão correspondentes a frações de empacotamento  $\eta$  próximas a 1E-10 e 0.7405 são instáveis para convergência pelo método de Newton-Raphson. Neste caso, recomenda-se utilizar o método gráfico na aba de cálculo de pressão.

Para visualizar as densidades calculadas:

Utilizar o display de valores calculados.

T = 273.15 K		
P (MPa)	Vapor $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Líquido $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
0.1	1.3364	1.3364
1.1	15.2612	333.6984
2.1	35.2958	394.6726
3.1	70.0028	367.5327
4.1	377.2446	377.2446
5.1	385.1776	385.1776
6.1	391.9526	391.9526
7.1	397.8978	397.8978
8.1	403.2183	403.2183
9.1	408.0416	408.0416
10.0	412.0416	412.0416

T = 283.15 K		
P (MPa)	Vapor $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Líquido $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
0.1	1.268	1.268
1.1	15.6772	15.6772
2.1	33.6583	33.6583
3.1	59.6665	311.7386
4.1	338.9226	338.9226
5.1	351.7724	351.7724
6.1	362.7208	362.7208
7.1	371.5811	371.5811
8.1	379.073	379.073
9.1	385.6043	385.6043
10.0	390.8621	390.8621

T = 293.15 K		
P (MPa)	Vapor $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Líquido $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
0.1	1.268	1.268
1.1	15.6772	15.6772
2.1	33.6583	33.6583
3.1	59.6665	311.7386
4.1	338.9226	338.9226
5.1	351.7724	351.7724
6.1	362.7208	362.7208
7.1	371.5811	371.5811
8.1	379.073	379.073
9.1	385.6043	385.6043
10.0	390.8621	390.8621

Para calcular pontos de bolha:

Selecionar unidades da Temperatura, da Pressão e da Densidade.

Inserir valor de Temperatura.

Clicar em Calcular.

Para otimizar o cálculo de ponto de bolha:

Inserir a Tolerância sobre função bolha.

Inserir Número máximo de iterações.

Clicar em Salvar configurações.

Caso desejar, clicar em Entrar com estimativas.

Selecionar a unidade da estimativa da Pressão do ponto de bolha.

Entrar com a estimativa da composição da bolha e selecionar se é % Molar ou % Massa.

Clicar em Normalizar.

Clicar em Calcular.

Para visualizar os pontos de bolha calculados:

Utilizar o display de valores calculados.

Composição molar

- 33.33% de Metano
- 33.33% de Etano
- 33.33% de Propano

Aguardando...

Cálculo em progresso...

T = 273.15 K

Bolha = 5.7418 MPa

Composição molar da bolha

- 67.97% de Metano
- 22.26% de Etano
- 9.77% de Propano

Densidade do líquido saturado = 389.63 kg/m<sup>3</sup>

Resíduo da Função Bolha = -6e-06

Aguardando...



### Para calcular pontos de orvalho:

Selecionar unidades da Temperatura, da Pressão e da Densidade.

Inserir valor de Temperatura.

Clicar em Calcular.

### Para otimizar o cálculo de ponto de orvalho:

Inserir a Tolerância sobre função orvalho.

Inserir Número máximo de iterações.

Clicar em Salvar configurações.

Caso desejar, clicar em Entrar com estimativas.

Selecionar a unidade da estimativa da Pressão do ponto de orvalho.

Entrar com a estimativa da composição do orvalho e selecionar se é % Molar ou % Massa.

Clicar em Normalizar.

Clicar em Calcular.

### Para visualizar os pontos de bolha calculados:

Utilizar o display de valores calculados.



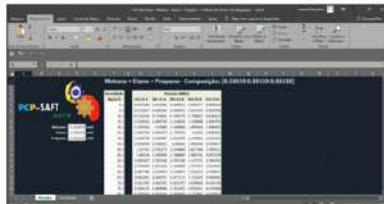
### Para exportar resultados na forma de planilha do Microsoft Excel:

Selecionar os resultados que serão exportados - Pressão, Densidade, Bolha e/ou Orvalho.

Selecionar a pasta de destino.

Clicar em Exportar.

Abriu a planilha contendo o nome da mistura e o horário da geração da planilha. O arquivo xlsx contém abas que correspondem a cada operação do PCP-SAF7.



### Para configurar o conjunto de dados para a parametrização:

Selecionar as unidades dos dados de entrada que serão utilizados para o ajuste - Temperatura, Pressão, Densidade e Composição.

Confeccionar arquivo xlsx com dados organizados conforme indicado na janela - Temperatura ( $T$ ), Pressão ( $P$ ), Densidade ( $\rho$ ), Composição ( $x$ ), Vapor ( $v$ ), Líquido ( $l$ ) e Supercrítico ( $sc$ ).

Use este formato para a planilha de dados

	A	B	C	D	E	...	...	...	...
1	$T^{(1)}$	$P^{(1)}$	$\rho^{(1)}$	$x_1^{(1)}$	$x_2^{(1)}$	...	$x_{n-1}^{(1)}$	$x_n^{(1)}$	$v$
2	$T^{(2)}$	$P^{(2)}$	$\rho^{(2)}$	$x_1^{(2)}$	$x_2^{(2)}$	...	$x_{n-1}^{(2)}$	$x_n^{(2)}$	$l$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
m-1	$T^{(m-1)}$	$P^{(m-1)}$	$\rho^{(m-1)}$	$x_1^{(m-1)}$	$x_2^{(m-1)}$	...	$x_{n-1}^{(m-1)}$	$x_n^{(m-1)}$	$sc$
m	$T^{(m)}$	$P^{(m)}$	$\rho^{(m)}$	$x_1^{(m)}$	$x_2^{(m)}$	...	$x_{n-1}^{(m)}$	$x_n^{(m)}$	$sc$



### Para estimar parâmetros de substância pura:

Inserir o caminho de arquivo de planilha Excel

Procurar

Incluir as particularidades moleculares aplicáveis

Contém momento de dipolo ( $\mu$ )?  0.0 D

Contém momento de quadrupolo (Q)?  0.0 DA

É polarizável ( $\alpha$ )?  0.0 A<sup>3</sup>

Inserir a massa molar do fluido

Massa molar: 0.0 g/mol

Selecionar o arquivo.xlsx.

Inserir as constantes físicas conhecidas correspondentes da nova substância pura a ser modelada pela tPC-PSAFT – Momento de dipolo, Momento de quadrupolo, Polarizabilidade e Massa molar.

Configurar os parâmetros da otimização por enxame de partículas:

Número de partículas, número de iterações, coeficientes de inércia, individual e social.

Configurações de otimização por enxame de partículas

Número de partículas: 20

Número de iterações: 20

Coefficiente de inércia ( $w$ ): 0.5

Coefficiente individual ( $c_1$ ): 0.5

Coefficiente social ( $c_2$ ): 0.5

### Para estimar parâmetros de substância pura:

Inserir estimativas iniciais para os parâmetros da tPC-PSAFT – número de segmentos ( $m$ ), diâmetro de segmento independente da temperatura ( $\sigma$ ), profundidade do poço de potencial dividido pela constante de Boltzmann ( $\epsilon/k$ ) e razão de diâmetros de segmentos considerando interações polares ( $\sigma_p/\sigma$ ).

Chute inicial

Sem chute inicial

$m$ : 0.0

$\sigma$ : 0.0 Å

$\epsilon/k$ : 0.0 K

$\sigma_p/\sigma$ : 0.0

Estimar parâmetros

Clicar em Estimar parâmetros.

Configurar os parâmetros da otimização por enxame de partículas:

Para visualizar os resultados da estimação:

Visualizar display de resultados.

Resultados da Estimação de Parâmetros

$M = 114.04$  (g/mol)

$m = 1.0$

$\sigma = 1.0$  (Å)

$\epsilon/k = 178.55$  (K)

$\sigma_p/\sigma = 2.0$

$\mu = 0.0$  (D)

$Q = 224$  (DA)

$\alpha = 7.91$  (A<sup>3</sup>)

Desvio Absoluto Médio = 7.3653 %



### Para estimar parâmetros de interação binária:

Inserir o caminho de arquivo de planilha Excel

Procurar

Selecionar as duas componentes para a mistura

001 Metano

002 Etano

003 Propano

004 n-Butano

005 n-Pentano

006 n-Hexano

007 n-Heptano

008 n-Octano

009 n-Nonano

010 n-Decano

011 n-Dodecano

012 n-Tridecano

013 n-Tetradecano

014 n-Pentadecano

015 n-Hexadecano

Estimar parâmetros

Selecionar o arquivo.xlsx.

Formular a mistura que terá o  $k_{ij}$  ajustado.

Clicar em Estimar parâmetros.

Visualizar o resultado da estimação no display.

Resultados da Estimação de Parâmetros

n-Heptano + n-Dodecano

Quantidade de pontos experimentais = 314

$k_{ij} = [0.0]$

[0.0]

Desvio Absoluto Médio = 0.4342259248671047 %



Bons cálculos!

APÊNDICE

C

DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS

C.1 DIÓXIDO DE CARBONO

Tabela C.1 – Dados P $\rho$ T do CO<sub>2</sub>

<i>T</i> (K)	$\rho$ (mol/L)	<i>P</i> (MPa)		<i>T</i> (K)	$\rho$ (mol/L)	<i>P</i> (MPa)	
		NIST	PCP-SAFTware			NIST	PCP-SAFTware
220	26,568	2	1,728	320	1,825	4	4,026
220	26,665	4	3,635	320	3,161	6	6,065
220	26,760	6	5,557	320	5,270	8	8,112
220	26,851	8	7,450	320	10,186	10	9,982
220	26,940	10	9,353	320	14,365	12	12,371
220	27,027	12	11,261	320	15,980	14	14,832
220	27,111	14	13,150	320	16,958	16	17,131
220	27,193	16	15,038	320	17,668	18	19,315
270	1,057	2	2,031	320	18,231	20	21,420
270	21,634	4	3,942	420	0,591	2	1,999
270	21,953	6	5,964	420	1,219	4	3,993
270	22,233	8	7,948	420	1,887	6	5,985
270	22,483	10	9,896	420	2,597	8	7,973
270	22,710	12	11,817	420	3,351	10	9,961
270	22,919	14	13,721	420	4,146	12	11,951
270	23,113	16	15,611	420	4,977	14	13,948
270	23,295	18	17,494	420	5,834	16	15,959
270	23,465	20	19,355	420	6,704	18	17,991
320	0,819	2	2,006	420	7,571	20	20,052

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

**Tabela C.2** – Equilíbrio Líquido-Vapor do CO<sub>2</sub>

<i>T</i> (K)	NIST			PCP-SAFTware		
	<i>P</i> <sup>sat</sup> (MPa)	$\rho^v$ (mol/L)	$\rho^l$ (mol/L)	<i>P</i> <sup>sat</sup> (MPa)	$\rho^v$ (mol/L)	$\rho^l$ (mol/L)
<b>220</b>	0,5991	0,3594	26,4970	0,5943	0,3501	26,5089
<b>225</b>	0,7351	0,4377	26,0780	0,7309	0,4265	26,1017
<b>230</b>	0,8929	0,5288	25,6460	0,8897	0,5153	25,6807
<b>235</b>	1,0747	0,6344	25,2010	1,0727	0,6179	25,2440
<b>240</b>	1,2825	0,7565	24,7420	1,2821	0,7360	24,7895
<b>245</b>	1,5185	0,8974	24,2640	1,5199	0,8717	24,3147
<b>250</b>	1,7850	1,0599	23,7670	1,7884	1,0272	23,8166
<b>255</b>	2,0843	1,2472	23,2460	2,0897	1,2054	23,2919
<b>260</b>	2,4188	1,4637	22,6970	2,4261	1,4095	22,7361
<b>265</b>	2,7909	1,7149	22,1140	2,7998	1,6439	22,1439
<b>270</b>	3,2033	2,0080	21,4910	3,2130	1,9138	21,5087
<b>275</b>	3,6589	2,3535	20,8170	3,6682	2,2263	20,8217
<b>280</b>	4,1607	2,7663	20,0770	4,1675	2,5910	20,0709
<b>285</b>	4,7123	3,2702	19,2470	4,7133	3,0217	19,2400
<b>290</b>	5,3177	3,9074	18,2840	5,3079	3,5393	18,3042
<b>295</b>	5,9822	4,7654	17,1000	6,6024	4,1784	17,2240
<b>300</b>	6,7131	6,1028	15,4340	7,3873	5,0054	15,9263

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

## C.2 NITROGÊNIO

Tabela C.3 – Dados P $\rho$ T do N<sub>2</sub> - Parte I

<i>T</i> (K)	$\rho$ (mol/L)	<i>P</i> (MPa)			
		NIST	PC-SAFT	tPC-PSAFT	PCP-SAFTware
<b>70</b>	<b>30,075</b>	2	-5,398	-25,261	5,680
	<b>30,215</b>	4	-3,844	-23,391	7,650
	<b>30,350</b>	6	-2,286	-21,508	9,621
	<b>30,480</b>	8	-0,728	-19,619	11,587
	<b>30,605</b>	10	0,824	-17,731	13,541
	<b>30,726</b>	12	2,378	-15,835	15,492
	<b>30,844</b>	14	3,943	-13,921	17,454
	<b>30,958</b>	16	5,502	-12,008	19,405
	<b>31,070</b>	18	7,080	-10,068	21,376
	<b>31,178</b>	20	8,646	-8,139	23,328
<b>100</b>	<b>24,874</b>	2	-0,752	-20,956	2,320
	<b>25,261</b>	4	0,722	-19,762	4,208
	<b>25,602</b>	6	2,203	-18,474	6,091
	<b>25,908</b>	8	3,690	-17,114	7,970
	<b>26,188</b>	10	5,189	-15,687	9,855
	<b>26,445</b>	12	6,689	-14,214	11,735
	<b>26,685</b>	14	8,203	-12,689	13,626
	<b>26,909</b>	16	9,720	-11,129	15,515
	<b>27,121</b>	18	11,252	-9,524	17,418
	<b>27,321</b>	20	12,788	-7,891	19,320

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).



**Tabela C.4** – Dados P $\rho$ T do N<sub>2</sub> - Parte II

<i>T</i> (K)	$\rho$ (mol/L)	<i>P</i> (MPa)			
		NIST	PC-SAFT	tPC-PSAFT	PCP-SAFTware
<b>140</b>	<b>2,039</b>	2	1,985	1,796	1,979
	<b>5,380</b>	4	3,935	2,777	3,907
	<b>12,164</b>	6	6,046	1,033	6,073
	<b>16,073</b>	8	8,288	-0,320	8,546
	<b>17,841</b>	10	10,183	-0,454	10,670
	<b>18,982</b>	12	11,916	-0,132	12,627
	<b>19,833</b>	14	13,562	0,439	14,498
	<b>20,517</b>	16	15,159	1,175	16,320
	<b>21,091</b>	18	16,720	2,030	18,109
	<b>21,588</b>	20	18,261	2,980	19,877
<b>240</b>	<b>1,021</b>	2	1,992	1,951	1,991
	<b>2,074</b>	4	3,968	3,804	3,966
	<b>3,149</b>	6	5,929	5,558	5,924
	<b>4,233</b>	8	7,877	7,220	7,870
	<b>5,311</b>	10	9,816	8,802	9,811
	<b>6,366</b>	12	11,750	10,321	11,751
	<b>7,384</b>	14	13,685	11,797	13,696
	<b>8,354</b>	16	15,622	13,247	15,653
	<b>9,269</b>	18	17,565	14,686	17,621
	<b>10,125</b>	20	19,508	16,123	19,599

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

**Tabela C.5 – Equilíbrio Líquido-Vapor do N<sub>2</sub>**

<b><i>T</i> (K)</b>	<b>NIST</b>			<b>PCP-SAFTware</b>		
	<b><i>P</i><sup>sat</sup> (MPa)</b>	<b><math>\rho^v</math> (mol/L)</b>	<b><math>\rho^l</math> (mol/L)</b>	<b><i>P</i><sup>sat</sup> (MPa)</b>	<b><math>\rho^v</math> (mol/L)</b>	<b><math>\rho^l</math> (mol/L)</b>
<b>70</b>	0,0385	0,0677	29,9330	0,0387	0,0678	30,5423
<b>75</b>	0,0760	0,1264	29,1530	0,0760	0,1260	29,7836
<b>80</b>	0,1369	0,2174	28,3410	0,1365	0,2161	28,9962
<b>85</b>	0,2289	0,3507	27,4920	0,2281	0,3480	28,1689
<b>90</b>	0,3605	0,5383	26,5950	0,3593	0,5337	27,2870
<b>95</b>	0,5405	0,7950	25,6400	0,5392	0,7882	26,3314
<b>100</b>	0,7783	1,1409	24,6080	0,7774	1,1314	25,2745
<b>105</b>	1,0833	1,6049	23,4710	1,0835	1,5920	24,0750
<b>110</b>	1,4658	2,2339	22,1840	1,4677	2,2157	22,6647
<b>115</b>	1,9370	3,1162	20,6580	1,9402	3,0853	20,9167
<b>120</b>	2,5106	4,4653	18,6820	2,5105	4,3904	18,5460
<b>125</b>	3,2069	7,3244	15,2100	3,1852	6,8719	14,5762

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

### C.3 METANO + n-BUTANO

**Tabela C.6** – Equilíbrio de Fases - (1) C<sub>1</sub> + (2) n-C<sub>4</sub> com  $k_{12} = 0,022$

		$P_{bolha}$ (MPa)		$P_{orvalho}$ (MPa)	
$T$ (K)	$x_1/y_1$	DWSIM	PCP-SAFtware	DWSIM	PCP-SAFtware
294,15	0,00	0,2155	0,2154	0,2155	0,2154
	0,05	1,1348	1,1348	0,2274	0,2274
	0,10	2,0779	2,0779	0,2408	0,2408
	0,15	3,0443	3,0443	0,2559	0,2559
	0,20	4,0337	4,0336	0,2728	0,2728
	0,25	5,0454	5,0454	0,2921	0,2921
	0,30	6,0782	6,0782	0,3143	0,3143
	0,35	7,1300	7,1299	0,3400	0,3400
	0,40	8,1969	8,1968	0,3702	0,3702
	0,45	9,2728	9,2726	0,4061	0,4061
	0,50	10,3472	10,3469	0,4498	0,4498
	0,55	11,4014	11,4010	0,5037	0,5037
	0,60	12,4018	13,3038	0,5722	0,5722
	0,65	13,2858	14,4729	0,6622	0,6622
	0,70	13,9441	15,2860	0,7855	0,7855
0,75	14,0715	15,4657	0,9653	0,9653	
394,15	0,00	2,2547	2,2570	2,2547	2,2570
	0,05	3,3201	3,3201	2,4375	2,4375
	0,10	4,3592	4,3593	2,6457	2,6457
	0,15	5,3516	5,3515	2,8895	2,8902
	0,20	6,2673	6,2675	3,1800	3,1813
	0,25	7,0644	7,0638	3,5349	3,5372
	0,30	7,6833	7,6817	3,9845	3,9883
	0,35	8,0294	7,9558	4,5904	4,5969

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Nota: Tolerância sobre a função objetivo igual a  $1 \cdot 10^{-5}$  para ambos os executáveis.