



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
UNIDADE ACADÊMICA DE GARANHUNS**

**ELYSON JOSÉ NEVES DOS SANTOS**

**DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR DE ESPÉCIES QUÍMICAS  
UTILIZADAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS UTILIZANDO A PLATAFORMA  
EXCEL**

**GARANHUNS - PE  
2019**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
UNIDADE ACADÊMICA DE GARANHUNS**

**ELYSON JOSÉ NEVES DOS SANTOS**

**DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR DE ESPÉCIES QUÍMICAS  
UTILIZADAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS UTILIZANDO A PLATAFORMA  
EXCEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Alimentos, para a obtenção do título de bacharel em Engenharia de Alimentos.

**GARANHUNS – PE  
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE  
Biblioteca **Ariano Suassuna**, Garanhuns-PE, Brasil

S237d Santos, Elyson José Neves dos  
Determinação da pressão de vapor de espécies químicas  
utilizadas na indústria de alimentos utilizando a plataforma  
excel / Elyson José Neves dos Santos. – 2019.  
57 f. : il.

Orientador: Thibério Pinho Costa Souza.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação de Engenharia  
de Alimentos)–Universidade Federal Rural de Pernambuco,  
Departamento de Engenharia de Alimentos, Garanhuns, BR-  
PE, 2019.

Inclui referências, anexo(s) e apêndice(s).

1. Equações de estado 2. Pressão de vapor 3. Excel  
(programa de computador) I. Souza, Thibério Pinho  
Costa, orient. II. Título

CDD 536.7

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO UNIDADE  
ACADÊMICA DE GARANHUNS BACHARELADO EM ENGENHARIA  
DE ALIMENTOS**

**DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR DE ESPÉCIES QUÍMICAS  
UTILIZADAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS UTILIZANDO A PLATAFORMA  
EXCEL.**

Aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Thibério Pinho Costa Souza**

Unidade Acadêmica de Garanhuns - UFRPE (Orientador)

---

**Prof. Dr. Raimundo Bernadino Filho**

Unidade Acadêmica de Garanhuns - UFRPE (Avaliador)

---

**Prof. Dr. Caio Veloso Sátiro**

Unidade Acadêmica de Garanhuns - UFRPE (Avaliador)

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente, gostaria de agradecer a Deus que, com seu amor e misericórdia, nos proporciona vencer as batalhas diárias em busca de nossos sonhos e objetivos, tornando-se presente em cada etapa de nossas vidas.

Aos meus pais Sulanita e Elisafan, mas, em especial, minha mãe que sempre com muito empenho conseguiu me fornecer as melhores alternativas nos estudos e na vida, educando, incentivando e regozijando por cada vitória alcançada. A ela, por seu imenso amor só tenho a agradecer.

Agradeço também ao meu irmão, Elyton, que vem me mostrando o quão vale uma pessoa batalhar por seus objetivos e sonhos, a toda minha família que tiveram muita significância na minha vida e ajudaram-me a chegar onde estou.

Agradeço a minha namorada Ana Carolina, pelo apoio e compreensão nos momentos de grande dificuldade no decorrer do curso, sempre me motivando a continuar e dar o meu melhor seja qual fosse à atividade aplicada. Com muito amor e serenidade me ajudava, com qualquer que fosse a adversidade.

A meu amigo e irmão João Pedro, sou muito grato por todo apoio, ensinamentos e por está sempre me incentivando a ser um profissional melhor.

Meu imenso agradecimento a meu orientador Prof<sup>o</sup>. Dr. Thibério Pinho Costa Souza, que aceitou o convite de participar deste trabalho, me orientando e contribuindo para sua melhoria.

Agradeço aos meus amigos, aos amigos e aos novos que a universidade me presenteou, por compartilharem momentos incríveis comigo.

Por fim, agradeço a Universidade Federal Rural de Pernambuco UFRPE/UAG com sua primorosa direção e administração por abrirem suas portas e janelas pela qual vislumbramos este futuro que nos aguarda.

## RESUMO

As equações de estado desempenham um papel importante na engenharia, principalmente na química e de alimentos e assumiram um papel crescente no estudo do equilíbrio de fases de fluidos e misturas de fluidos. Originalmente, as equações de estado eram usadas principalmente para componentes puros. Quando aplicado pela primeira vez a misturas, eles foram usados apenas para misturas de compostos apolares e compostos ligeiramente polares. Os problemas industriais envolvem, na sua grande maioria, o contato entre duas ou mais fases em equilíbrio. Conseqüentemente, o desenvolvimento de tais processos, exige modelos termodinâmicos confiáveis e precisos para representar o equilíbrio entre as fases. Objetivo deste trabalho foi utilizar o EXCEL para implementar um programa para calcular a pressão de vapor de substâncias utilizadas na indústria de alimentos, a partir de uma equação de estado (EdE), utilizando o conceito de isofugacidade no equilíbrio de fases. Foi selecionada a EdE de Peng-Robinson por ser bem recomendada por autores da área e posteriormente foi comparada com a equação de Antoine para validação dos resultados obtidos da pressão de vapor, do ácido benzoico, etanol e ácido acético. Com o estudo pode-se destacar o uso do Excel para desenvolver um programa como uma alternativa rápida e eficaz para a resolução de equações cúbicas e eficiente para o cálculo da pressão de vapor de espécies químicas, pois calcula e modelar o comportamento de espécies químicas com boa precisão.

Palavras-Chave: Equações de Estado, Peng-Robinson, Excel

## ABSTRACT

State equations play an important role in chemical and food engineering and a growing role in the balance of fluid phases and fluid mixtures. Originally, the state equations had underlying pure components. Because they were first mixed together, they were only used for mixtures of compounds and polar glassware. Industrial problems most often involve contact between the two phases or more in equilibrium. Consequently, the process of such processes is ideal for thermodynamic models and accurate to represent the balance between phases. The objective of this work was to implement a program to calculate the water vapor pressure in an electric power machine, using state-of-the-art technology. Peng-Robinson's EoS was selected because it was welcomed by area authors and compared with Antoine's equation to obtain optimum results of vapor pressure, benzoic acid, ethanol and acetic acid. With the study one can distinguish the use of Excel to develop a program as a quick and effective alternative to a resolution of cubic equations and efficient for calculation of vapor pressure, good accuracy.

Keywords: Equation of State, Peng-Robinson, Excel

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Diagrama P <sub>x</sub> T.....	4
Figura 2-Diagrama P <sub>x</sub> V .....	5
Figura 3 - Comportamento PV com a Temperatura .....	6
Figura 4 - Diagrama de fases e soluções para o volume .....	8
Figura 5- Estados da matéria.....	13
Figura 6- Implementação da programação.....	21
Figura 7 - Interface do programa desenvolvido .....	23
Figura 8 - Entrada das propriedades da substância.....	24
Figura 9 - Estado do Sistema.....	25
Figura 10 - Botão interativo para calcular a pressão de Vapor.....	26
Figura 11 - Estrutura de cálculo dos Parâmetros.....	27
Figura 12 - Implementação discretização de Cardano e Tartaglia (Parte 1).....	28
Figura 13 - Implementação discretização de Cardano e Tartaglia (Parte 2).....	29
Figura 14 - Raízes, fator de compressibilidade e fugacidade .....	30
Figura 15 - Cálculo Iterativo .....	31



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Equações de Estado.....	17
Tabela 2- Estudo do Discriminante .....	19
Tabela 3 - Propriedades termodinâmicas do Ácido Benzoico.....	23
Tabela 4 - Propriedades termodinâmicas do Etanol.....	24
Tabela 5 - Propriedades termodinâmicas do Ácido acético .....	24
Tabela 6 – Parâmetros da equação de Antoine para as substâncias estudadas e Temperaturas máximas e mínimas .....	32
Tabela 7 - Tabela comparativa para o Ácido Benzóico.....	33
Tabela 8 - Tabela comparativa para o Etanol.....	35
Tabela 9 - Tabela comparativa para o Ácido acético .....	36

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>2</b>
2.1. Geral .....	2
2.2. Específicos .....	2
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
3.1. Equações de Estado (EdE) .....	3
3.2. Equações de Estado cúbicas .....	7
3.3. Pressão de Vapor .....	11
3.3.1. Definição .....	11
3.3.2. Aplicações na Engenharia .....	11
3.3.3. Cálculo da Pressão de vapor .....	12
3.4. Equilíbrio de Fases .....	13
3.4.1. Fase e Substância pura .....	13
3.4.2. Princípios do Equilíbrio de Fases .....	14
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>17</b>
4.1. Escolha da Equação de Estado .....	17
4.2. Escolha do método de resolução da equação cúbica .....	17
4.3. Construção do Programa .....	21
4.4. Análise dos resultados e construção dos gráficos .....	22
4.5. Construção dos diagramas PxV .....	22
4.6. Escolha das espécies químicas utilizadas na indústria de alimentos .....	22
4.6.1. Ácido Benzoico .....	22
4.6.2. Etanol .....	23
4.6.3. Ácido Acético .....	24
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>5.1. Interface do Programa .....</b>	<b>23</b>
5.1.1. Entrada das Propriedades da substância .....	24
5.1.2. Estado do Sistema .....	25
5.1.3. Macro para a Pressão de Vapor 1 .....	26
5.1.4. Cálculo dos Parâmetros .....	27
5.1.5. Implementação do Cálculo para encontrar as Raízes cúbicas .....	28
5.1.5.1. Parte 1 .....	28
5.1.5.2. Parte 2 .....	29
5.1.6. Cálculo do fator de compressibilidade e fugacidade .....	30

## SUMÁRIO

5.1.7. Macro para calcular a pressão de vapor.....	31
5.2. Diagrama P <sub>x</sub> T (Programa x Eq. de Antoine) .....	32
5.2.1. Diagrama P <sub>x</sub> T para o Ácido Benzoico.....	32
5.2.2. Diagrama P <sub>x</sub> T para o Etanol.....	34
5.2.3. Diagrama P <sub>x</sub> T para o Ácido acético .....	35
5.3. Diagrama P <sub>x</sub> V.....	37
5.3.2. Diagrama P <sub>x</sub> V para o Etanol .....	39
5.3.3. Diagrama P <sub>x</sub> V para o Ácido acético .....	40
6. CONCLUSÃO .....	42
7. REFERÊNCIAS .....	42

## 1. INTRODUÇÃO

As equações de estado desempenham um papel importante na engenharia química e de alimentos e assumiram um papel crescente no estudo do equilíbrio de fases de fluidos e misturas de fluidos. Originalmente, as equações de estado eram usadas principalmente para componentes puros. Quando aplicado pela primeira vez a misturas, eles foram usados apenas para misturas de compostos apolares, (SOAVE, 1972; PENG e ROBINSON, 1976) e compostos ligeiramente polares (HURON *et al.*, 1978; ASSELINEAU *et al.*, 1978; GRABOSKI e DAUBERT, 1978). Posteriormente, as equações de estado se desenvolveram rapidamente para o cálculo do equilíbrio de fases em misturas polares e não-polares. Há muitas vantagens em usar equações de estado para cálculos de equilíbrio de fase. Equações de estado podem ser usadas tipicamente em amplas faixas de temperatura e pressão, e elas podem ser aplicadas a misturas de diversos componentes, variando de gases leves a líquidos pesados. Eles podem ser usados para calcular os equilíbrios vapor-líquido, líquido-líquido e equilíbrio de fluido supercrítico sem quaisquer dificuldades conceituais. O cálculo do equilíbrio de fases foi discutido extensamente por outros autores (SADUS, 1994; SANDLER, 1994; ECONOMOU e DONOHUE, 1996; DIEFENBACHER e TÜRK, 2001; HRNČIČ, 2018).

A equação de estado de van der Waals foi a primeira equação a prever a coexistência líquido-vapor. Mais tarde, a equação de estado de Redlich-Kwong (REDLICH e KWONG, 1949) melhorou a precisão da equação de van der Waals introduzindo a dependência da temperatura para o termo atrativo. Soave (1972) e Peng e Robinson (1976) propuseram modificações adicionais para prever com mais precisão as relações de pressão de vapor, densidade líquida e equilíbrio. Carnahan e Starling (1969) e Boublik (1981) modificaram o termo repulsivo da equação de estado de van der Waals para obter expressões precisas para a repulsão do corpo duro. Outros autores (CHEN e KREGLEWSKI, 1977; CHRISTOFORAKOS e FRANCK, 1986; HEILIG e FRANCK, 1989) modificaram os termos atrativos e repulsivos da equação de estado de van der Waals.

Sendo assim, o principal objetivo deste trabalho é utilizar o EXCEL como ferramenta para encontrar a pressão de vapor de substâncias utilizadas na indústria de alimentos, a partir de uma equação de estado (EdE), utilizando o conceito de isofugacidade no equilíbrio de fases.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Geral**

Montar um programa, com o auxílio do Excel, para determinar a pressão de vapor de substâncias utilizadas na indústria de alimentos, a partir de uma equação de estado (EdE).

### **2.2. Específicos**

- Determinar a equação de Estado Cúbica que melhor se adequa ao estudo;
- Propor o melhor método de resolução de equações cúbicas;
- Construção do programa na plataforma Excel;
- Construção de gráficos comparativos, entre o programa e a equação de Antoine, para diversas substâncias
- Construção de diagramas PxV das espécies químicas estudadas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Equações de Estado (EdE)

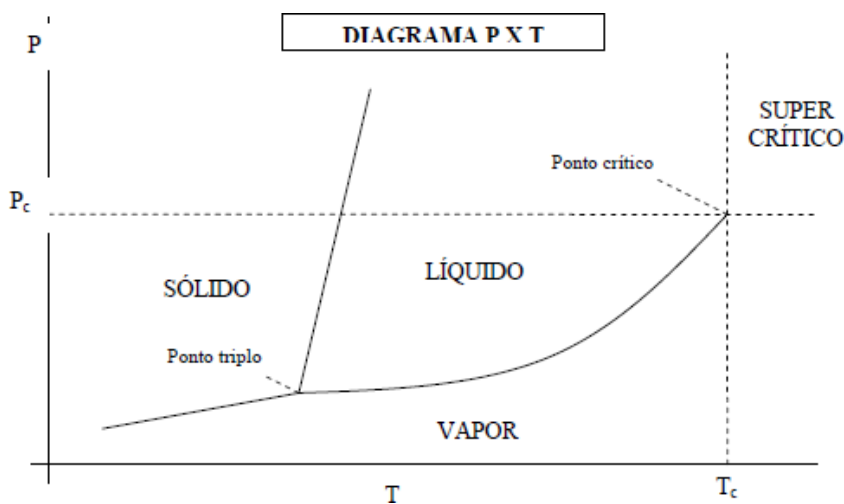
Em situações da engenharia química ou de alimentos, muitas vezes é o valor de uma propriedade é necessário, mas não existem valores experimentais para essas condições exatas (composição, pressão, temperatura). Quando essas situações surgem, torna-se crucial ter uma maneira adequada de estimar ou prever esses valores. Existem basicamente três maneiras de proceder: base teórica, empírica ou semi-empírica. As equações de estado desempenham um papel importante na engenharia e assumiram um papel crescente no estudo do equilíbrio de fases de fluidos e misturas de fluidos. Originalmente, as equações de estado eram usadas principalmente para componentes puros. Quando aplicado pela primeira vez a misturas, eles foram usados apenas para misturas de compostos apolares, (SOAVE, 1972; PENG e ROBINSON, 1976) e compostos ligeiramente polares (HURON et al., 1978; ASSELINEAU et al., 1978; GRABOSKI e DAUBERT, 1978). Posteriormente, as equações de estado se desenvolveram rapidamente para o cálculo do equilíbrio de fases em misturas polares e não-polares. Há muitas vantagens em usar equações de estado para cálculos de equilíbrio de fase. Equações de estado podem ser usadas tipicamente em amplas faixas de temperatura e pressão, e elas podem ser aplicadas a misturas de diversos componentes, variando de gases leves a líquidos pesados. Eles podem ser usados para calcular os equilíbrios vapor-líquido, líquido-líquido e equilíbrio de fluido supercrítico sem quaisquer dificuldades conceituais. (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; ATKINS, 2008). O cálculo do equilíbrio de fases foi discutido extensamente em outros lugares (SADUS, 1994; SANDLER, 1994; ECONOMOU e DONOHUE, 1996; DIEFENBACHER e TÜRK, 2001; HRNČIČ, 2018). Quando aplicada a gases reais, a equação do gás ideal pode apresentar grandes desvios. Por essa razão, é prática comum introduzir dados experimentais para melhorar a precisão dos resultados previstos. As equações resultantes são relações empíricas e semi-empíricas. Uma melhoria da relação de gás ideal é a Equação de Estado de van der Waals. Quando assume-se as seguintes ideias:

- O volume total ocupado pelo gás, que coincide com o volume do recipiente para um gás ideal, é reduzido pelo volume ocupado pelas próprias moléculas.
- A pressão exercida pelas moléculas de gás na parede do recipiente é reduzida por causa da atração entre as moléculas devido à sua massa, expressa pelo parâmetro de energia, e aumenta com o quadrado da densidade.

Ao adicionar termos empíricos a equações de estados pode-se refinar os resultados obtidos aproximando-os da realidade. As propriedades volumétricas ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ) – são usadas para avaliar as propriedades termodinâmicas e assim calcular as quantidades de calor e trabalho requeridos em processos industriais: Líquidos; Gases e Fluido supercrítico ( $T > T_c$ ,  $P > P_c$ ) (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; SANDLER, 1994).

Normalmente representamos as propriedades volumétricas de fluidos puros, graficamente, através de diagramas das Figuras 1 e 2

**Figura 1.** Diagrama  $P \times T$



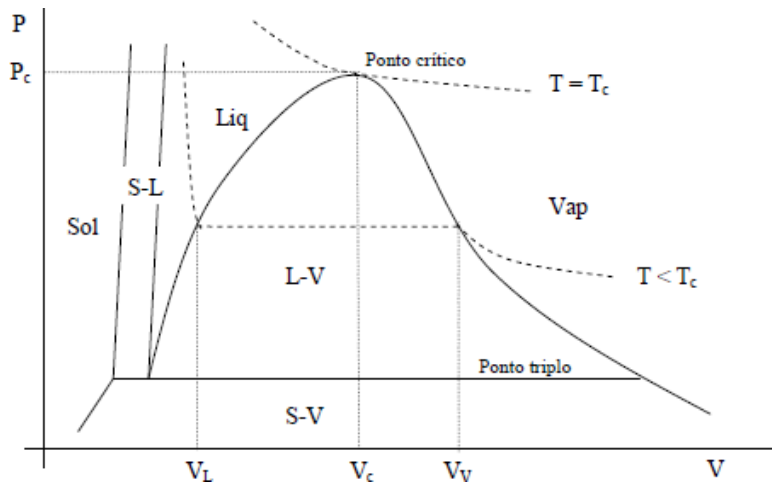
Fonte: Martinez, 2003

No diagrama  $P \times T$  da Figura 1, podemos observar regiões para cada estado físico da substância. As linhas representam as mudanças de estado físico:

- Sublimação (sólido – vapor);
- Fusão (sólido - líquido);
- Vaporização (líquido – vapor).

Também temos o ponto triplo e o ponto crítico, que representam características de cada substância. Podemos usar a regra das fases para mostrar, no diagrama, o número de graus de liberdade em cada situação: Quando temos 1 fase, precisamos saber pressão e temperatura para determinar o estado; quando temos mudança de fase, precisamos saber apenas pressão ou temperatura, pois sabemos que o ponto está sobre a linha de mudança de fase; no ponto triplo, não precisamos de nenhuma informação. O ponto já está determinado (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; ATKINS, 2008 e SANDLER, 1994).

Para representar graficamente dados de volume, usamos geralmente o diagrama  $P \times V$  (Figura 2):

**Figura 2.** Diagrama PxV

Fonte: Martinez, 2003

Diferentemente do que ocorre no diagrama  $P \times T$ , no diagrama  $P \times V$  as mudanças de fase são representadas por regiões no diagrama, e não por linhas – pois o volume específico ( $V$ ) muda durante uma mudança de fase, enquanto a temperatura permanece constante. Da mesma forma, o ponto triplo é representado por uma linha. O volume específico de uma substância no equilíbrio líquido-vapor depende da quantidade relativa de cada fase – é possível determinar o volume específico de cada fase separadamente ( $V_L$  e  $V_V$ ) (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; SANDLER, 1994).

Da mesma forma, é possível determinar a quantidade relativa de cada fase, em massa, conhecendo o volume específico da mistura líquido-vapor. As curvas tracejadas representam isothermas, onde a temperatura é constante e a pressão varia com o volume. Observamos que na mudança de fase entre líquido e vapor, caso a temperatura esteja abaixo da crítica, tanto pressão como temperatura permanecem constantes. Acima do ponto crítico, onde não há distinção entre líquido e vapor, a pressão sempre diminui à medida que o volume específico aumenta, nas isothermas. No ponto crítico a isoterma  $P \times V$  apresenta um ponto de inflexão: a derivada segunda de  $P(V)$  é zero (ATKINS, 2008; SANDLER, 1994).

Nas regiões do diagrama onde existe apenas uma fase, é possível relacionar as propriedades volumétricas  $P$ ,  $V$  e  $T$  através de uma função do tipo  $F(P, V, T) = 0$ .

Existe uma função que relaciona estas propriedades para qualquer fluido puro e homogêneo em um estado de equilíbrio – esta função é a equação de estado. O exemplo mais simples de EDE é a equação do gás ideal:

$$PV = RT$$



Cabe ressaltar que a equação é válida para gases a baixas pressões. Como pode ser visto na figura a baixo, que a medida que a pressão aumenta a relação vai se distanciando da idealidade (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007).

Na região de estado gasoso observa-se que o comportamento PVT de um fluido puro é relativamente simples. Em uma isoterma, à medida que o volume aumenta, a pressão diminui. Portanto, pode-se dizer que o produto PV é “mais constante” que os fatores P e V. Assim, representa-se mais facilmente PV do que P ou V. O produto PV pode ser representado por uma série de potências em P (Equação 1):

$$PV = a + bP + cP^2 + dP^3 + \dots \quad \text{Equação (1)}$$

Usa-se as transformações  $b = aB'$ ,  $c = aC'$ ,  $d = aD'$ , etc.

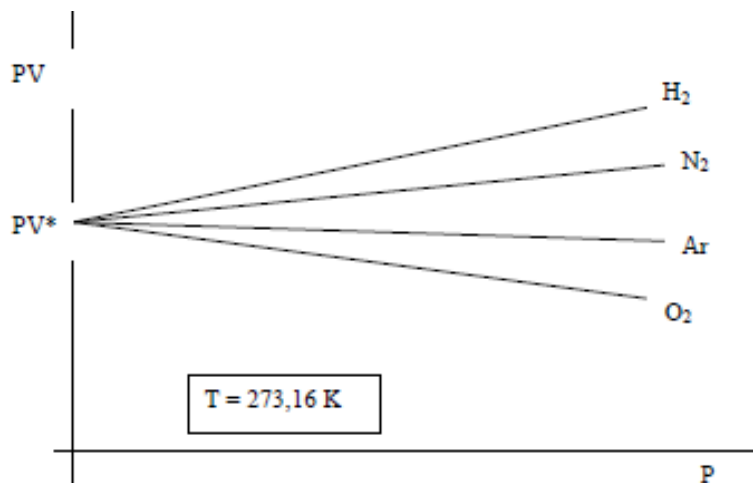
$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots) \quad \text{Equação (2)}$$

Na prática usamos um número finito de termos, pois dados experimentais mostram que geralmente truncando a expressão em 2 termos temos resultados satisfatórios. Os coeficientes  $B'$ ,  $C'$ , etc., são funções da temperatura e das espécies químicas em questão. O termo “a” é função apenas da temperatura. Isto significa que, se a pressão tende a zero, o produto PV tende a “a”, ou seja, PV torna-se função apenas da temperatura e não mais da espécie química:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = (PV)^* = a = a(P) \quad \text{Equação (3)}$$

Esta expressão é válida para todos os gases, e provada experimentalmente, como mostra a figura 3:

**Figura 3.** Comportamento PV com a Temperatura



Fonte: Martinez, 2003

Quando a pressão é muito baixa ( $P \rightarrow 0$ ), considera-se que o gás se comporta como gás ideal, logo:

$$(P/P_0)^* = P/P_0 = RT/V \quad \text{Equação (4)}$$

O valor de R corresponde a constante universal dos gases. Usando-se a expansão do virial  $a = RT$ , tem-se:

$$P/P_0 = RT/V (1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots) \quad \text{Equação (5)}$$

Ao dividir a expressão por RT, define-se o fator de compressibilidade:

$$Z = \frac{PV}{RT} = (1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots) \quad \text{Equação (6)}$$

Esta expansão do virial pode ser expressa em termos de  $1/V$ , ficando da seguinte maneira:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad \text{Equação (7)}$$

O fator de compressibilidade consiste na relação entre o volume molar de gás e o de gás ideal. É a medida da quantidade que um gás está se desviando de seu comportamento perfeito com pressão e temperatura similares. É uma importante propriedade termodinâmica usada para modificar a lei do gás ideal para explicar o comportamento do gás real. Quando o gás está mais próximo da mudança de fase, o desvio do gás de seu comportamento ideal acaba sendo mais importante (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007 e SANDLER, 1994).

### 3.2. Equações de Estado cúbicas

A equação de estado virial pode ser derivada do princípio da mecânica estática para relacionar o comportamento P-V-T de um gás para as forças entre as moléculas. De forma geral, as equações do virial são precisas para descrever o comportamento de gases. Mas às vezes precisamos de dados de compostos no estado líquido – neste caso buscamos equações mais abrangentes, e ao mesmo tempo as menos complexas possíveis. As equações cúbicas são as mais usadas para representar o comportamento PVT de líquidos e gases (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007).

A primeira equação cúbica usada é a Equação de Van der Waals:

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

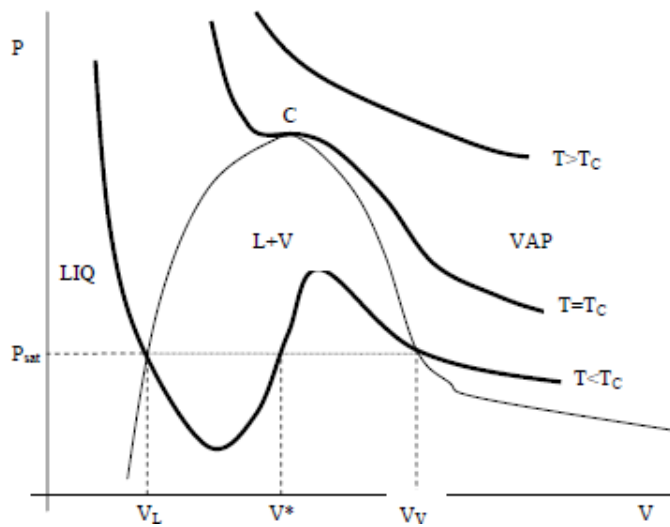
Onde a e b são constantes positivas. Caso os valores de a e b sejam zero, a equação de Van der Waals se iguala à equação do gás ideal.

Rearranjando a equação de Van der Waals, temos:

$$P^3 - (P_c - P_c)P^2 + P_c - P_c = 0 \quad \text{Equação (9)}$$

Obtém-se um polinômio de terceiro grau (equação cúbica), no qual para cada par de pressão e temperatura, temos 3 soluções para o valor do volume. Sendo representado graficamente da seguinte maneira:

**Figura 4 - Diagrama de fases e soluções para o volume**



Fonte: Martinez, 2003.

Na figura 4, pode-se observar um diagrama PV mostrando três isothermas calculadas com uma equação cúbica. Aparece também superposta a curva representando os estados de vapor e líquido saturado. Para a isoterma supercrítica, a pressão é uma função que decresce à medida que aumenta o volume molar. A isoterma crítica contém uma inflexão horizontal no ponto crítico C. Para a isoterma subcrítica, a pressão diminui rapidamente na região do líquido com pequenos incrementos em V e depois de cruzar a linha do líquido saturado, a isoterma passa por um mínimo, depois por um máximo e logo diminui, cruzando a linha do vapor saturado e continuando dentro da região do vapor. As isothermas experimentais não contém esta transição suave da região do líquido até a do vapor, mas exibem um segmento horizontal dentro da região de duas fases, onde o líquido e o vapor saturado coexistem em várias proporções à pressão de saturação constante. Este comportamento não pode ser analiticamente representado pelas equações cúbicas. No entanto, esta região pode ser calculada considerando que as duas áreas limitadas pela linha horizontal da saturação e a curva calculada pela equação de estado são iguais. Então, e só então, os valores das raízes da equação cúbica, quer dizer, os valores de volume do vapor e do líquido saturado podem ser calculados (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; ATKINS, 2008).

A partir do diagrama as seguintes evidências pode-se discutir que:

- As isotermas onde  $T > T_C$  possuem apenas um volume correspondente a cada pressão, obtendo sempre para a equação cúbica uma solução real e duas complexas;
- Na isoterma onde  $T = T_C$  e  $P_C$ , a equação cúbica tem 3 soluções reais e idênticas, com o valor do volume crítico;
- Nas isotermas onde  $T < T_C$  pode-se ter, dependendo da região, uma ou três soluções reais para a equação cúbica;
- Se tivermos uma solução real apenas, sabemos que o fluido se encontra em apenas uma fase, líquida ou gasosa;
- Caso existam três soluções reais, podemos ter apenas uma fase, onde, apenas uma solução tem significado físico ou fase líquida e vapor em equilíbrio, caso a pressão seja igual à pressão de saturação na temperatura dada. Neste caso a menor e a maior solução ( $V_L$  e  $V_V$ ) têm significado, volumes do líquido e vapor saturado, respectivamente, e a solução intermediária ( $V^*$ ) não tem significado físico.

Na região de equilíbrio entre líquido e vapor, o comportamento do fluido não segue a equação cúbica, pois sabemos que a pressão e a temperatura permanecem constantes durante mudanças de fase. Portanto, os valores indicados pelas equações cúbicas nesta região não têm significado físico (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; SANDLER, 1994).

A equação de estado de Van der Waals foi a primeira equação para prever a coexistência vapor-líquido. Mais tarde, o Redlich-Kwong equação de estado Redlich e Kwong, 1949. Melhorou a precisão da equação de van der Waals através da introdução de dependência da temperatura para o termo atraente. E mais tarde, Peng e Robinson 1976, propôs modificações adicionais para prever com maior precisão a pressão de vapor, densidade do líquido e relações de equilíbrio.

- **Redlich-Kwong (1949)**

A equação de estado de Redlich-Kwong é uma equação algébrica e empírica que relaciona temperatura, pressão e volume de gases. Geralmente, é mais precisa que a equação de Van der Waals e a equação do gás ideal em temperaturas acima da temperatura crítica. Ela foi formulada por Otto Redlich e Joseph Neng Shun Kwong em 1949. Sendo representada:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V+b)}$$

Equação (10)

Nas equações de Van der Waals e Redlich-Kwong as constantes a e b dependem de características da substância. O valor destas constantes pode ser determinado a partir das condições no ponto crítico, onde temos um ponto de inflexão na isoterma P x V. Portanto:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T,c} = 0$$

Equação (11)

**Van der Waals**  $a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$   $b = \frac{RT_c}{8P_c}$

Equação (12)

**Redlich-Kwong**  $a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{P_c}$   $b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$

Equação (13)

- **Peng-Robinson (1976)**

A equação de Peng-Robinson foi desenvolvida em 1976 de maneira a satisfazer os seguintes objetivos:

- Os parâmetros deverão ser expressáveis em termos de propriedades críticas e o fator acêntrico.
- O modelo deve produzir razoável precisão próximo ao ponto crítico, particularmente para cálculos do fator de compressibilidade e densidade de líquidos.
- As regras de mistura não devem empregar mais de um único parâmetro de interação binário, que deve ser independente da pressão, temperatura e composição.
- A equação deveria ser aplicável a todos os cálculos de todas as propriedades de fluidos em processos de gás natural.

A equação de Peng-Robinson e seus parâmetros são expressos da seguinte maneira:

**Equação de Peng-Robinson**  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$

Equação (14)

**Parâmetros dependentes das propriedades críticas (Tc e Pc)**  $a(T) = 0,45274 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \alpha(T)$

Equação (15)

$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c}$

Equação (16)

**Parâmetros dependente do Fator acêntrico ( $\omega$ )**

$$\sqrt{\alpha} = 1 + \kappa \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \quad \kappa = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2$$

Equação (17)

Os valores das pressões e temperaturas críticas (**T<sub>c</sub>** e **P<sub>c</sub>**) e do fator acêntrico ( $\omega$ ) estão tabelados para várias substâncias. O objetivo final de todas as expressões para  $\alpha(T)$  é melhorar a previsão da pressão de vapor para componentes puros da equação de estado. Algumas destas expressões dependem do fator acêntrico  $\omega$ , uma propriedade que descreve a não-esfericidade das moléculas. Outras dependem de parâmetros ajustáveis, sem significado físico (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007).

### 3.3. Pressão de Vapor

#### 3.3.1. Definição

A pressão de vapor é uma medida da volatilidade de uma substância. Substâncias com alta pressão de vapor são mais voláteis, enquanto que substância com baixa pressão de vapor são substância pouco voláteis. A volatilidade por sua vez depende da natureza química da substância e está intimamente relacionada com as forças que mantêm as moléculas unidas, forças de Van der Waals. Substância que apresentam fortes interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio terão pressão de vapor baixa e, portanto, baixa volatilidade. Por outro lado, substâncias que interagem de forma fraca, por forças de dispersão de London, por exemplo, terão pressão de vapor maior e logo serão mais voláteis (MARTINEZ, 2003, ATKINS, 2008).

A pressão de vapor depende fortemente da temperatura do sistema, quanto maior a temperatura maior será a pressão de vapor do composto. Isso é coerente com nossa noção de mudança de fase, uma vez que quanto maior a temperatura, mais as substâncias tendem a fase gasosa. Para diversos propósitos é interessante saber prever a pressão de vapor de substâncias a qualquer temperatura (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; ATKINS, 2008).

#### 3.3.2. Aplicações na Engenharia

Os problemas industriais envolvem, na sua grande maioria, o contato entre duas ou mais fases em equilíbrio. Conseqüentemente, o desenvolvimento de tais processos, exige modelos termodinâmicos confiáveis e precisos para representar o equilíbrio entre as fases. Para a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases em sistemas binários ou multicomponentes,

através de equações de estado generalizadas, é preciso conhecer as pressões de vapor dos compostos puros que formam a mistura (GEANKOPLIS, 1993).

Conhecer parâmetros como a pressão de vapor auxilia o engenheiro proporcionar condições de temperatura e pressão global do processo baseados na operação que se deseja realizar como, por exemplo, em processos como destilação, extração de compostos, métodos de separação, além de estimar a melhor condição de funcionamento de bombas para evitar cavitação das mesmas, devido a pressão de vapor do fluido escoado (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; GEANKOPLIS, 1993).

### 3.3.3. Cálculo da Pressão de vapor

Para estimar os valores de pressão de vapor das substâncias duas equações são normalmente utilizadas. A equação de Clapeyron fornece uma conexão vital entre as propriedades de fases a partir de uma relação termodinâmica exata. Quando usada no cálculo de calores latentes de vaporização, sua utilização pressupõe o conhecimento da relação pressão de vapor versus temperatura. Como a termodinâmica não impõe modelo de comportamento material, quer no geral ou para espécies particulares, tais relações são empíricas (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007). A equação de Clapeyron está expressa na equação 18.

$$\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = A - \frac{B}{T} \quad \text{Equação (18)}$$

Onde A e B são constantes para uma dada espécie. Essa equação fornece um comportamento aproximado da relação da pressão de vapor na faixa de temperaturas, do ponto triplo ao ponto crítico. Além disso, ela representa uma base excelente para a interpolação entre valores de T razoavelmente espaçados. A equação de Antoine, que é mais adequada para o uso geral, possui a seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = A - \frac{B}{C+T} \quad \text{Equação (19)}$$

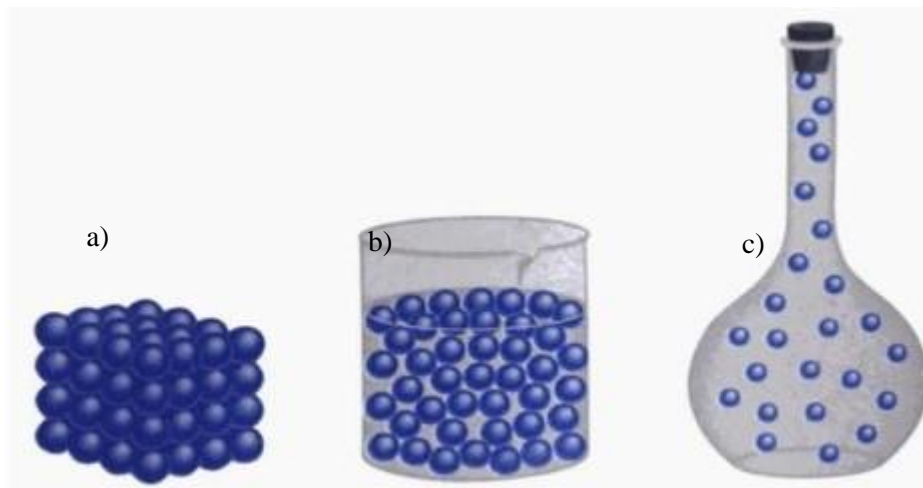
A principal vantagem dessa equação é que os valores das constantes A, B e C são facilmente encontrados para um grande número de espécies, cada conjunto de constantes é válido para uma faixa específica de temperaturas, e não deve ser utilizado muito fora dessa faixa. A pressão de vapor de uma substância também pode ser estimada a partir do conceito de isofugacidade entre as fases quando se encontram em equilíbrio. Por sua vez, a fugacidade pode ser encontrada a partir de uma equação de estado (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; SANDLER, 1994).

### 3.4. Equilíbrio de Fases

#### 3.4.1. Fase e Substância pura

Uma fase é uma quantidade de matéria caracterizada pela estrutura física e composição química uniforme. Uma fase pode ser sólida, líquida, vapor ou gasosa, Figura 5. Os átomos em uma fase sólida são fixos em relação a outros átomos no sólido. Eles são, no entanto, podem vibrar sobre esta posição fixa. Como um sólido, moléculas dentro da fase líquida estão próximas umas das outras devido a forças intermoleculares. No entanto, as moléculas em um líquido não são fixas uma em relação as outras moléculas, elas estão constantemente em movimento, livres para se mover em relação a uma outra. Mais de uma fase líquida pode coexistir, como óleo e água. Eles são considerados fases líquidas imiscíveis, uma vez que não se misturam. Da mesma forma, os sólidos podem coexistir em diferentes fases. Por exemplo, o carbono sólido pode existir na fase de diamante ou na fase de grafite. Na fase gasosa as moléculas se movem aleatoriamente para preencher todo o volume do recipiente no qual elas estão alojadas. As moléculas mudam continuamente de direção à medida que colidem umas com as outras e saltam a superfície do recipiente criando a pressão mensurável (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; ATKINS, 2008).

**Figura 5.** Estados da matéria



Fonte: Moran, 2008. (a-Sólido, b-Líquido e c-Gás)

Um grupo que possui uma composição química fixa em todo o sistema é chamado de substância. Água, hidrogênio, nitrogênio e monóxido de carbono, por exemplo, são todas substâncias puras. Uma substância pura também pode ser uma mistura de vários elementos químicos ou compostos, desde que a mistura seja homogênea. Ar é uma mistura de vários compostos, e muitas vezes é considerada uma substância pura, porque tem uma composição química uniforme. Uma mistura de duas ou mais fases de uma substância pura é ainda uma





Essa equação só é válida a T constante. A fugacidade tem a mesma unidade de pressão.  $\Gamma_i(T)$ , a constante de integração a T constante, é uma função somente de T, que depende da espécie.

As fugacidades de um fluido puro na fase líquida e na fase de vapor são expressas da seguinte maneira:

$$f_i^L = \gamma_i^L(\rho) + \rho \ln \phi_i^L \quad (\text{Equação (22)})$$

$$f_i^V = \gamma_i^V(\rho) + \rho \ln \phi_i^V \quad (\text{Equação (23)})$$

Por diferença temos:

$$f_i^L - f_i^V = \rho \ln \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (\text{Equação (24)})$$

No equilíbrio:

$$f_i^L = f_i^V \rightarrow \phi_i^L - \phi_i^V = 0 \quad (\text{Equação (25)})$$

Logo,

$$\rho \ln \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} = 0 \rightarrow \phi_i^L = \phi_i^V \quad (\text{Equação (26)})$$

Esta equação se aplica à mudança de líquido saturado para vapor saturado, ambos na temperatura T e na pressão de vapor  $P_{\text{sat}}$ . E no equilíbrio quando a fugacidade da fase líquida e na fase de vapor são iguais. É estabelecida a condição de isofugacidade, critério onde podemos estabelecer que a  $P_{\text{sat}}$  é a pressão de vapor na temperatura especificada (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; SANDLER, 1994).

### 3.5. PLATAFORMA EXCEL

As plataformas computacionais surgiram como uma opção adicional na busca da melhoria da qualidade, promovendo agilidade e rapidez na geração de resultados. Existe uma gama de variedade de *softwares*, com pacotes estatísticos, amplamente utilizados no meio industrial e em outros setores, como, por exemplo, o Minitab, S-PLUS, Mathematica, MATLAB e Microsoft Excel® (MORETTIN e BUSSAB, 2010). Dentre essas técnicas, as planilhas eletrônicas apresentam, dentre as inúmeras vantagens, automatizar o processo de cálculos e a obtenção de resultados sem muita complexidade. Essa técnica de planilhas surgiu no final da década de 70, onde a primeira a ser lançada no mercado foi a VisiCalc. Esta planilha eletrônica facilitou os cálculos, pois, antes da sua existência, qualquer tipo de erro em um determinado número, já indicava que seria necessário recalcular toda a planilha, por ser realizado manualmente e não de forma automatizada (CARVALHO, 2004).

Em seguida, surgiram a Multiplan da Microsoft e o Lotus 1-2-3 da IBM. Porém, em 1985, surgiu um dos *softwares* mais populares dentro das empresas, o Excel do *Windows*, no qual, possui uma série de recursos que permitem inserir valores, fórmulas e variáveis, apresentando como vantagem inserir os dados, praticamente, em todos os computadores ao mesmo tempo (PALADINO, 2006). Não é apenas por ser uma ferramenta de trabalho de fácil manuseio, mas o uso da Microsoft Excel é bastante indicada por se mostrar uma excelente ferramenta de apoio e de melhoria dos resultados em uma empresa. Através dessa planilha eletrônica, torna-se possível realizar uma infinidade de tarefas, tais como: obter funções informativas, matemáticas, estatísticas e de consulta (procv), construir gráficos, fazer tabelas dinâmicas, além de utilizar uma linguagem de programação simples, baseada em *Visual Basic for Application* (VBA).

Além disso, o programa de planilha Excel do *Windows* oferece um gravador de comandos, ou seja, cria ações predefinidas em que armazena informações de cada etapa executada pela macro no Excel. A macro corresponde a uma sequência de comandos capaz de executar uma determinada tarefa, buscando automatizá-la (PALADINO, 2006).

A macro localiza-se na guia desenvolvedor no Excel da Microsoft. Quando é acionada para iniciar a gravação, aparece uma tabela para definir o nome da macro e um atalho. Após executar a gravação de todas as ações, o programa possibilita interromper essa memorização, sem causar nenhum problema. Quando uma macro é gravada, o Visual Basic a armazena em um novo módulo, que se encontra anexado a uma pasta de trabalho. Através do editor desse Visual Basic, o código de cada macro gravada poderá ser visualizada, onde é possível alterar os comandos dela ou consertar algum erro. Vale ressaltar que, as ações são executadas na planilha através de botões que são vinculados as macros (MORETTIN e BUSSAB, 2010).

Além da macro o Excel oferece recursos estatísticos como o Solver. O Solver é um recurso muito poderoso que o Excel possui. Porém, ele é desconhecido por muitos usuários. Com o Solver, é possível resolver muitos problemas de engenharia e também de outras áreas outro meio é através da estratégia, atingir meta, que serve para quando você sabe o resultado que precisa ter de uma fórmula, mas não tem certeza sobre o valor necessário para chegar ao resultado que precisa. As ferramentas Solver e Atingir meta do Excel pressupõe uma Função Objetivo, sujeita a uma ou mais restrições para o presente trabalho o objetivo é encontrar um modelo que proporcione o critério de isofugacidade.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Escolha da Equação de Estado

Inicialmente foram estudadas as equações de estado que são frequentemente citadas na literatura. As equações demonstradas na Tabela 1, são as principais EdE encontradas universalmente nos livros de termodinâmica e em artigos da área.

**Tabela 1- Equações de Estado**

Equação	Referência
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$	Van der Waals (1873)
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$	Redlich-Kwong (RK) (1949)
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$	Peng-Robinson (PR) (1976)

A partir dessas equações foi selecionada a EdE de Peng-Robinson, por ser mais recomendada por autores da área, a partir da seleção a EdE foi comparada com a equação de Antoine. A Equação de Peng e Robinson (1976), pois suas modificações adicionais preveem com mais precisão as relações de pressão de vapor, densidade líquida e equilíbrio.

### 4.2. Escolha do método de resolução da equação cúbica

Com a escolha da Equação de Peng e Robinson (1976), estimou-se a pressão de vapor em diferentes temperaturas. Expressar a equação de estado cúbica através do coeficiente de compressibilidade auxilia a construção do programa, uma vez que a equação se torna mais simples de ser manipulada e ser calculada iterativamente. Logo, a partir de um *screening* feito na literatura, o método de determinação das raízes de uma equação cúbica selecionado foi aquele que apresentou a discretização mais compatível com o problema abordado.

E para isso escolheu-se o método de Cardano e Tartaglia para encontrar as raízes da equação cúbica, quando a mesma for expressa através do fator de compressibilidade ( $Z$ ), como demonstrado em Smith, Van Ness e Abbott (2007). O método para estimar as raízes da equação cúbica se procede da seguinte maneira:

Seja uma equação geral do terceiro grau na variável  $x$ , dada por:

$$\mathbf{a x^3 + b x^2 + c x + d = 0}$$

Se o coeficiente  $a$  do termo do terceiro grau é não nulo, divide-se esta equação por  $a$  para obter:

$$x^3 + (b/a)x^2 + (c/a)x + (d/a) = 0$$

Assim considera-se que só as equações em que o coeficiente de  $x^3$  seja igual a 1, isto é, equações da forma geral:

$$x^3 + A x^2 + B x + C = 0$$

Onde,

$$A=b/a, B=c/a \text{ e } C=d/a.$$

Fazendo a substituição de translação em que  $x = y - A/3$ , obtém-se:

$$y^3 + (B-A^2/3)y + (C-AB/3+2A^3/27) = 0$$

Tomando  $p=(B-A^2/3)$  e  $q=C-AB/3+(2/27)A^3$ , simplificando a equação do terceiro grau na variável  $y$ , para:

$$y^3 + p y + q = 0$$

Como toda equação desta forma possui pelo menos uma raiz real, procura-se esta raiz na forma  $y=u+v$ . Substituindo  $y$  por  $u+v$ , na última equação:

$$(u+v)^3 + p(u+v) + q = 0$$

O que equivale a:

$$u^3 + v^3 + 3uv(u+v) + p(u+v) + q = 0 \rightarrow u^3 + v^3 + (3uv+p)(u+v) + q = 0$$

Usando esta última equação e impondo a condição para que:  $p = -3uv$  e  $q = -(u^3+v^3)$  Obtém-se os valores de  $u$  e  $v$  para os quais  $y=u+v$  deverá ser uma raiz da equação. Estas últimas condições implicam que:  $u^3 v^3 = -p^3/27$  e  $u^3+v^3 = -q$

Considerando  $u^3$  e  $v^3$  como variáveis, o problema equivale a resolver uma equação do 2º. grau da forma:

$$z^2 - S z + P = 0$$

Onde,  $S =$  soma das raízes  $= u^3 + v^3$  e  $P =$  produto das raízes  $= u^3 v^3$

O próximo passo foi resolver a equação do 2º. grau:

$$z^2 + q z - p^3/27 = 0$$

conseguindo as partes  $u$  e  $v$  da primeira raiz:

$$r_1 = u + v$$

Com o discriminante desta última equação, definido por:

$$D = q^2/4 + p^3/27$$

Utilizando a fórmula de Bhaskara, obtém-se:

$$u^3 = -q/2 + D^{1/2} \quad \text{e} \quad v^3 = -q/2 - D^{1/2}$$

A primeira raiz  $r_1$  da equação original

$$x^3 + A x^2 + B x + C = 0$$

depende da translação realizada no início e será dada por:

$$r_1 = u + v - A/3$$

Como  $r_1$  é uma raiz, utiliza-se a divisão

$$(x^3 + A x^2 + B x + C)/(x-r_1)$$

para obter a polinomial de segundo grau:

$$p(x) = x^2 + (A+r_1)x - C/r_1$$

com o resto da divisão igual a:

$$\text{Resto} = r_1^3 + A r_1^2 + B r_1 + C$$

que será nulo ou muito próximo de zero se o valor for aproximado.

Os zeros desta equação do segundo grau, podem ser obtidos facilmente e as outras duas raízes dependem do valor  $D$  que é o discriminante desta última polinomial.

**Tabela 2- Estudo do Discriminante**

<b>Discriminante</b>	<b>Detalhes sobre as raízes da equação</b>
<b><math>D = 0</math></b>	3 raízes reais, sendo duas iguais
<b><math>D &gt; 0</math></b>	1 raiz real e 2 raízes complexas conjugadas
<b><math>D &lt; 0</math></b>	3 raízes reais distintas

Pelo fato de a construção das raízes não ser trivial, serão consideradas duas possibilidades:  $D$  negativo ou  $D$  não negativo.

Situação  $D < 0$ :

$$E = (-D)^{1/2} \quad r = (q^2/4 + E^2)^{1/2} \quad t = \arccos(-q/2r)$$

sendo as três raízes reais dadas por:

$$r_1 = 2 r_1/3 \cos(t/3) - A/3$$

$$r_2 = 2 r_1/3 \cos((t+2\pi)/3) - A/3$$

$$r_3 = 2 r_1/3 \cos((t+4\pi)/3) - A/3$$

Situação  $D > 0$ :

$$E = D^{1/2}$$

$$u^3 = -q/2 + E \quad e \quad u = (u^3)^{1/3}$$

$$v^3 = -q/2 - E \quad e \quad v = (v^3)^{1/3}$$

sendo que a primeira raiz será:

$$r_1 = u + v - A/3$$

Para obter as outras raízes, construímos outra constante:

$$d_2 = (A+r_1)^2 + 4C/r_1$$

e consideramos duas possibilidades sobre  $d_2$ :

Se  $d_2$  é negativo:

$$\mathbf{r2} = -(\mathbf{A+r1})/2 + 1/2(-\mathbf{d2})^{1/2}$$

$$\mathbf{r3} = -(\mathbf{A+r1})/2 - 1/2(-\mathbf{d2})^{1/2}$$

Se  $d_2$  é não negativo:

$$\mathbf{r2} = -(\mathbf{A+r1})/2 + 1/2(\mathbf{d2})^{1/2}$$

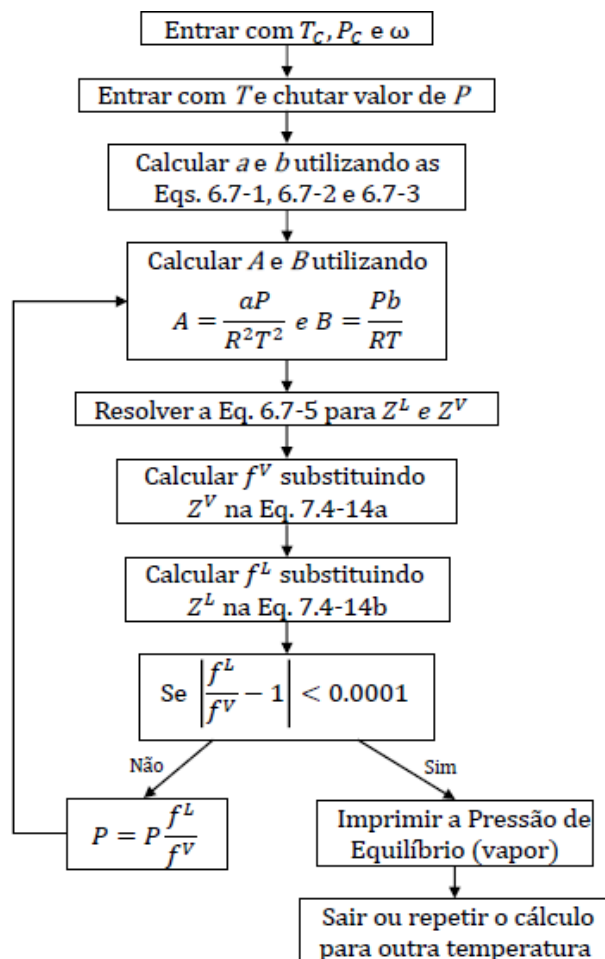
$$\mathbf{r3} = -(\mathbf{A+r1})/2 - 1/2(\mathbf{d2})^{1/2}$$

Esse método foi implementado no Excel visando encontrar as raízes da equação cúbica do fator de compressibilidade.

### 4.3. Construção do Programa

Ao escolher a EdE e o método de determinação das raízes, foi construído um programa no Excel, para determinar a pressão de vapor de diferentes espécies químicas de forma iterativa. Espera-se que o programa realize os cálculos a partir da inserção de parâmetros termodinâmicos fornecidos pelos usuários, respeitando o conceito de isofugacidade, onde no equilíbrio, a fugacidade da fase de vapor e da fase líquida são iguais (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; SANDLER, 1994).

**Figura 6.** Implementação da programação





#### **4.4. Análise dos resultados e construção dos gráficos**

Após a construção do programa, a validação da sua eficiência foi realizada a partir de uma análise comparativa entre os valores de pressão de vapor obtidos através dos cálculos do programa e os obtidos analiticamente através da equação de Antoine.

Para melhor visualização foram elaborados gráficos comparativos. Nestes, é possível observar a precisão dos cálculos do programa nas faixas de temperaturas aceitáveis para os cálculos de Antoine.

#### **4.5. Construção dos diagramas PxV**

Com o auxílio do programa, foram também construídos diferentes diagramas PxV para as espécies químicas abordadas. Para cada Temperatura e Pressão de vapor calculada através do programa, os volumes de equilíbrio (máximo e mínimo) exibidos foram submetidos ao cálculo da equação de Peng-Robinson, obtendo assim o comportamento das isotermas no gráfico de Pressão x Volume, possibilitando a construção da curva de Saturação de cada uma das substâncias.

A partir destes dos diagramas PxV será possível observar as regiões que correspondem às diferentes fases de cada sistema (Líquido, Vapor, Líquido + Vapor e Região Supercrítica), entendendo os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo.

#### **4.6. Escolha das espécies químicas utilizadas na indústria de alimentos**

Os problemas industriais envolvem, na sua grande maioria, o contato entre duas ou mais fases em equilíbrio. Consequentemente, o desenvolvimento de tais processos, exige modelos termodinâmicos confiáveis e precisos para representar o equilíbrio entre as fases. Para a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases em sistemas binários ou multicomponentes, através de equações de estado generalizadas, é preciso conhecer as pressões de vapor dos compostos puros que formam a mistura.

Com isso foram escolhidos os seguintes compostos para estimar suas pressões de vapores em diferentes temperaturas.

##### **4.6.1. Ácido Benzoico**

O ácido benzóico,  $C_6H_5COOH$ , é um composto classificado como ácido carboxílico. E é mais especificamente um ácido fraco e seus sais são usados como conservante de alimentos e naturalmente ocorre em algumas espécies de plantas (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015).

Este ácido atua como germicida na preservação de alimentos, síntese de corantes e também como adjuvante farmacológico. Ele é frequentemente encontrado em bebidas que contém vitamina C, atuando como conservante. Além de ser um aditivo muito utilizado em molhos de tomate, ketchup e molho de mostarda. Ter a informação da pressão de vapor dessa substância auxilia ao engenheiro trabalhar nas condições de processo onde não haja desperdício do Ácido no processo de pasteurização e na condição em que não haja cavitação nas bombas e turbinas.

As propriedades termodinâmicas utilizadas do ácido benzoico para o cálculo da pressão de vapor foram:

**Tabela 3** - Propriedades termodinâmicas do Ácido Benzoico

Substância - Espécie Pura	Tc (K)	Pc(MPa)	Fator Acêntrico ( $\omega$ )
Ácido Benzoico (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH)	751	4,47	0,603

Legenda: Tc – Temperatura crítica, Pc – Pressão crítica

Fonte: SMITH, VAN NESS E ABBOTT (2007)

#### 4.6.2 Etanol

O etanol (álcool etílico) de fórmula, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH ou C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, é uma substância orgânica obtida da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução de acetaldeído. É encontrado em bebidas alcoólicas como cerveja, vinho, aguardente, tequila, Uísque entre outras. O Etanol também é utilizado como combustível de motores de explosão, constituindo assim um mercado em ascensão para um combustível obtido de maneira renovável e o estabelecimento de uma indústria de química de base, sustentada na utilização de biomassa de origem agrícola e renovável (MARTIN *et. al*, 2013)

Conhecer a pressão de vapor do etanol dá suporte ao processo de destilação, uma vez que, o mosto fermentado possui em sua constituição água e uma mistura de álcoois dos quais o etanol se faz presente e é separado devido o processo de destilação. Logo, uma exigência básica para a separação dos componentes em uma destilação é que a composição do vapor seja diferente do líquido com o qual está em equilíbrio. É interessante, na destilação, que todos os componentes da solução sejam consideravelmente voláteis, tais como em soluções de água-amônia ou água-etanol, em que ambos os constituintes estarão presentes na fase vapor (GEANKOPLIS, 1993).

As propriedades termodinâmicas utilizadas do Etanol para o cálculo da pressão de vapor foram:

**Tabela 4 - Propriedades termodinâmicas do Etanol**

<b>Substância - Espécie Pura</b>	<b>Tc (K)</b>	<b>Pc(MPa)</b>	<b>Fator Acêntrico (<math>\omega</math>)</b>
<b>Etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)</b>	513,9	6,148	0,645

Legenda: Tc – Temperatura crítica, Pc – Pressão crítica

Fonte: SMITH, VAN NESS E ABBOTT (2007)

### **4.6.3. Ácido Acético**

O ácido acético, CH<sub>3</sub>COOH, é um ácido carboxílico, saturado e de cadeia aberta. Que em sua forma impura, é popularmente conhecido como vinagre ( $\pm 7\%$  de ácido acético em solução aquosa). O ácido acético é formado pela fermentação através de bactérias acéticas, que ao estarem presentes em cerveja ou vinho ao que ficarem expostas ao ar ambiente, oxidam o etanol presente. Na indústria de alimentos o próprio vinagre já é um produto bem consumido e dependendo da composição do mosto obtém-se vinagres com propriedades particulares. O ácido acético é usado amplamente para reduzir o pH, controlar o crescimento microbiano ou como aromatizante. Na forma pura é pouco usado na indústria de alimentos, porém é largamente empregado na forma de vinagre. (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015). As propriedades termodinâmicas utilizadas do ácido acético para o cálculo da pressão de vapor foram:

**Tabela 5 - Propriedades termodinâmicas do Ácido acético**

<b>Substância - Espécie Pura</b>	<b>Tc (K)</b>	<b>Pc(MPa)</b>	<b>Fator Acêntrico (<math>\omega</math>)</b>
<b>Ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH)</b>	592,0	5,786	0,467

Legenda: Tc – Temperatura crítica, Pc – Pressão crítica

Fonte: SMITH, VAN NESS E ABBOTT (2007)

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Interface do Programa


Figura 7. Interface do programa desenvolvido

**Instruções**

**Região Verde:**  
Nome da substância estudada, Temperatura Crítica (Tc), Pressão Crítica (Pc) e Fator

**Região Vermelha:**  
Entrar com o valor de Temperatura (T), e um valor de pressão (P) de modo que Relação Fugacidades (fl/fv) seja um número real (≠ #NÚM!)

**Botão Azul:**  
Clicar no Botão Azul "Calcular Pressão de Vapor". O valor de P(Mpa) da região vermelha irá convergir para o valor de Pvp do Ácido Benzóico na temperatura dada.



**CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR DE UM FLUIDO - EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON (Fluido Puro)**  
Trabalho de Conclusão de Curso  
Autor: ELYSON JOSÉ NEVES DOS SANTOS

Calcular a Pressão de Vapor

Propriedades			Cálculo dos parâmetros		
Substância - Espécie Pura	Tc (K)	Pc(MPa)	Fator Acêntrico (ω)	Constante dos gases- R(cm³*MPa/mol*K)	8,31447
Ácido Benzóico	751,00	4,47	0,603	Tr	0,9587217
Estado Atual (Condições T e P)	T (K)	720		a (T) - (MPa cm⁴/gmol³)	4191520,729
	P (MPa)	3,11402		Pr	0,6966495
				K	1,2064774
				b (cm³/gmol)	108,6792372
				α	1,0509593
Cálculo da fugacidade para ambas as fases					
Raízes do fator de compressibilidade e do volume molar			Z (Fator de Compressibilidade)	Volume molar - V (cm³/mol)	Fugacidade (MPa)
Região de três raízes (fator de compressibilidade e o volume molar.)			0,5759353	1107,1817133	2,1989178
Região de uma raiz			#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!
Cálculo para solucionar a equação cúbica			Método de solução da Equação Cúbica (D - Discriminante)		
$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$			$Z^3 + a_2Z^2 + a_1Z + a_0 = 0$		
A			D = q²/4 + p³/27 =		
0,364216278			-3,23124E-06		
B			Equações gerais		
0,056532915			Se o valor de D for negativo, teremos três raízes reais diferentes. (Pode haver uma fase líquida e vapor em equilíbrio, na pressão de saturação)		
a2			Se o valor de D for positivo, teremos uma raiz real. (o fluido se encontra apenas em uma fase líquida ou de vapor).		
-0,9434671			No equilíbrio líquido - vapor, teremos a condição de pressão, temperatura e isofugacidade. A partir disso podemos estimar o valor pressão de vapor com o qual a relação fl/fv, seja aprox. 1.		
a1			Raízes encontradas seguindo a fórmula de Cardano-Tartaglia para equações do 3º grau.		
0,241563			Para a região com uma única raiz real		
-0,0172136			Raiz da equação em x		
-0,05515			Para a região com três raízes reais		
-0,00345			Raízes para a equação em X		
p			m		
#NÚM!			0,294296		
q			3q/pm		
#NÚM!			0,807611		
Raiz da equação em x			3*θ1		
#NÚM!			0,630706		
Cardano-Tartaglia para equações do 3º grau.			θ1		
			0,210235		
			X1		
			0,287817		
			X2		
			-0,090720		
			X3		
			-0,197097		

```

    graph TD
      Start[Entrar com Tc, Pc, ω] --> Step1[Entrar com P e calcular valor de P]
      Step1 --> Step2[Calcular α e β utilizando as Eqs. 6.7-1, 6.7-2 e 6.7-3]
      Step2 --> Step3[Calcular A e B utilizando A = ap²/27 + B = Pb/RT]
      Step3 --> Step4[Resolver a Eq. 6.7-5 para Z³ e Z²]
      Step4 --> Step5[Calcular Z³ substituindo Z² na Eq. 7.4-14a]
      Step5 --> Step6[Calcular Z² substituindo Z³ na Eq. 7.4-14b]
      Step6 --> Step7{Se |Z³/Z² - 1| < 0,0001}
      Step7 -- Sim --> Step8[Imprimir a Pressão de Equilíbrio (vapor)]
      Step7 -- Não --> Step9[Sair ou repetir o cálculo para outra temperatura]
      
```

Na figura 7 é mostrada a interface do programa desenvolvido no Excel. Este formato foi construído visando uma fácil manipulação pelos usuários, onde os mesmos somente conhecendo as propriedades termodinâmicas da substância que deseja conhecer

obtem a pressão de vapor na temperatura. Além da pressão de vapor o programa possibilita o usuário a obter os valores do fator de compressibilidade da fase de vapor e da fase líquida e seus respectivos volumes molares. SANDLER (1994) e DIEFENBACHER (2001), conseguiram implementar uma programação para obter os mesmos dados através do Matlab ®.

### 5.1.1. Entrada das Propriedades da substância

Na figura 8 é mostrada a região onde o usuário insere as propriedades termodinâmicas da substância estudada, os dados incluem Temperatura crítica ( $T_c$ ), Pressão Crítica ( $P_c$ ) e o fator acêntrico.

**Figura 8.** Entrada das propriedades da substância

Instruções		Propriedades			
<b>Região Verde:</b> Nome da substância estudada, Temperatura Crítica ( $T_c$ ), Pressão Crítica ( $P_c$ ) e Fator		Substância - Espécie Pura	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	Fator Acêntrico ( $\omega$ )
<b>Região Vermelha:</b> Entrar com o valor de Temperatura (T), e um valor de pressão (P) de modo que Relação Fugacidades ( $f_i/f_v$ ) seja um número real ( $\neq \#N\acute{U}M!$ )		Ácido Benzóico	751,00	4,47	0,603
<b>Botão Azul:</b> Clicar no Botão Azul "Calcular Pressão de Vapor". O valor de P(Mpa) da região vermelha irá convergir para o valor de $P_{vap}$ do Ácido Benzóico na temperatura dada.					

**Propriedades**

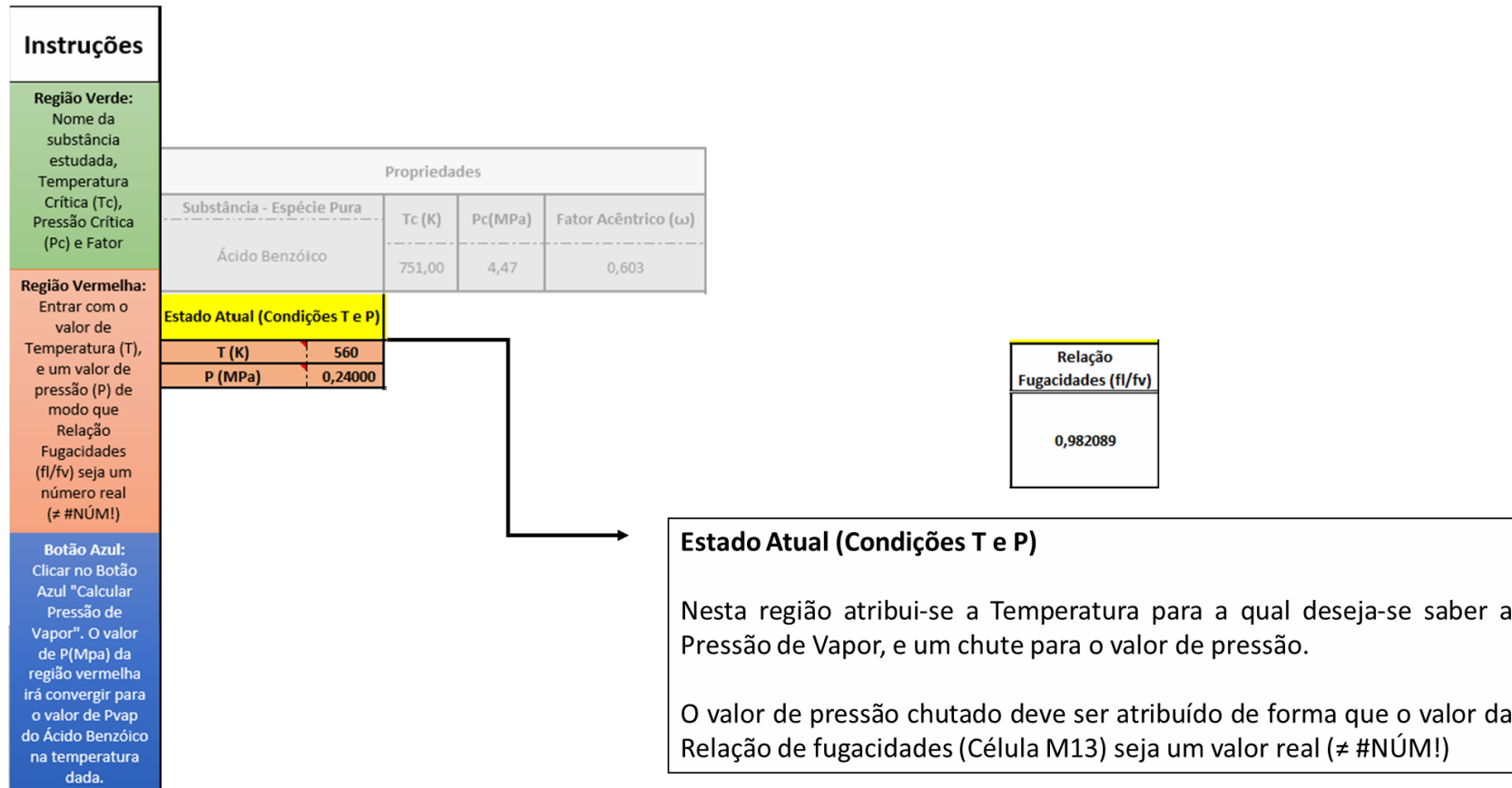
Nesta região atribui-se o Nome da substância, A Temperatura crítica da substância, A pressão crítica da substância e o seu fator acêntrico.

Neste trabalho a substância utilizada é o Ácido Benzóico.

## 5.1.2 Estado do Sistema

Após inserir as propriedades termodinâmicas o usuário especifica em qual temperatura, ele quer obter a pressão de vapor da espécie química estudada (Figura 9).

Figura 9. Estado do Sistema



### 5.13. Macro para a Pressão de Vapor 1

Na figura 10 o botão, calcular pressão de vapor, foi vinculado a uma macro que realiza a operação matemática para obedecer o critério de isofugacidade.


**Figura 10.** Botão interativo para calcular a pressão de Vapor

**Instruções**

**Região Verde:**  
Nome da substância estudada, Temperatura Crítica (Tc), Pressão Crítica (Pc) e Fator

**Região Vermelha:**  
Entrar com o valor de Temperatura (T), e um valor de pressão (P) de modo que Relação Fugacidades (fi/fv) seja um número real ( $\neq \#N\acute{U}M!$ )

**Botão Azul:**  
Clicar no Botão Azul "Calcular Pressão de Vapor". O valor de P(Mpa) da região vermelha irá convergir para o valor de Pvap do Ácido Benzóico na temperatura dada.



**CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR DE UM FLUIDO - EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON (Fluido Puro)**  
Trabalho de Conclusão de Curso  
Autor: ELYSON JOSÉ NEVES DOS SANTOS

Calcular a Pressão de Vapor

Propriedades			
Substância - Espécie Pura	Tc (K)	Pc(MPa)	Fator Acêntrico ( $\omega$ )
Ácido Benzóico	751,00	4,47	0,603

Estado Atual (Condições T e P)	
T (K)	560
P (MPa)	0,24000

Relação Fugacidades (fi/fv)
0,982089

**Botão "Calcular Pressão de Vapor"**

Este botão gera a interação que fará o valor da "Relação Fugacidades" convergir para '1', e conseqüentemente, a Pressão "P (Mpa)" convergir para o valor de Pressão saturada na temperatura dada.

## 5.14. Cálculo dos Parâmetros

Como foi utilizada a equação de Peng-Robinson (1976), a partir das propriedades inseridas os parâmetros foram calculados conforme as equações demonstradas na figura 11. Essas equações foram inseridas nas células indicadas.


Figura 11. Estrutura de cálculo dos Parâmetros

**Instruções**

**Região Verde:**  
Nome da substância estudada, Temperatura Crítica (Tc), Pressão Crítica (Pc) e Fator

**Região Vermelha:**  
Entrar com o valor de Temperatura (T), e um valor de pressão (P) de modo que Relação Fugacidades (fi/fv) seja um número real (≠ #NÚM!).

**Botão Azul:**  
Clicar no Botão Azul "Calcular Pressão de Vapor". O valor de P(Mpa) da região vermelha irá convergir para o valor de Pvp do Ácido Benzoico na temperatura dada.



**CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR DE UM FLUIDO - EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON (Fluido Puro)**  
Trabalho de Conclusão de Curso  
Autor: ELYSON JOSÉ NEVES DOS SANTOS

Calcular a Pressão de Vapor

Propriedades				Cálculo dos parâmetros	
Substância - Espécie Pura	Tc (K)	Pc (MPa)	Fator Acêntrico (ω)	Constante dos gases- R(cm <sup>3</sup> *MPa/mol*K)	8,31447
Ácido Benzoico	751,00	4,47	0,603	Tr	0,9587217
Estado Atual (Condições T e P)				a (T) - (MPa cm <sup>4</sup> /gmol <sup>2</sup> )	4191520,729
				Pr	0,6711409
T (K) : 560 P (MPa) : 0,24000				κ	1,2064774
				b (cm <sup>3</sup> /gmol)	108,6792372
				Relação Fugacidades (fi/fv)	
				0,982089	

**R = 8,31447 cm<sup>3</sup>.MPa/mol.K**

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + \kappa \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$K = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$



### 5.1.5. Implementação do Cálculo para encontrar as Raízes cúbicas

Na parte 1 e 2 desse tópico pode-se observar como foi implementado o método de cardano e Tartaglia para a resolução da equação cúbica expresso no fator de compressibilidade.

#### 5.1.5.1. Parte 1


Figura 12. Implementação discretização de Cardano e Tartaglia (Parte 1)

**Instruções**

**Região Verde:**  
Nome da substância estudada, Temperatura Crítica (Tc), Pressão Crítica (Pc) e Fator

**Região Vermelha:**  
Entrar com o valor de Temperatura (T), e um valor de pressão (P) de modo que Relação Fugacidades (fi/fv) seja um número real (≠ #NÚM!)

**Botão Azul:**  
Clicar no Botão Azul "Calcular Pressão de Vapor". O valor de P(Mpa) da região vermelha irá convergir para o valor de Pvp do Ácido Benzóico na temperatura dada.



**CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR DE UM FLUIDO - EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON (Fluido Puro)**  
Trabalho de Conclusão de Curso  
Autor: ELYSON JOSÉ NEVES DOS SANTOS

Calcular a Pressão de Vapor

Propriedades				Cálculo dos parâmetros		
Substância - Espécie Pura	Tc (K)	Pc (MPa)	Fator Acêntrico (ω)	Constante dos gases- R (cm³*MPa/mol*K)	8,31447	
Ácido Benzóico	751,00	4,47	0,603	Tr	0,9587217	
Estado Atual (Condições T e P)				a (T) - (MPa cm⁴/gmol³)	4191520,729	
T (K)	560	Pr				0,6711409
P (MPa)	0,24000	k				1,2064774
				b (cm³/gmol)	108,6792372	
				α	1,0509593	

Cálculo para solucionar a equação cúbica			Método de solução da Equação Cúbica (D - Discriminante)	
$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$			$Z^3 + a_2Z^2 + a_1Z + a_0 = 0$	
A	B		D = $q^2/4 + p^3/27 =$	-3,53032E-06
0,350880101	0,054462901		p	-0,06496
		a2	q	-0,00515
		a1		
		a0		

**Cálculo para encontrar as Raízes cúbicas**

➔

**Método Cardano-Tartaglia**

$B = \frac{Pb}{RT}$  e  $A = \frac{aP}{R^2T^2}$

$a_2 = -(1 - B)$

$a_1 = (A - 3B^2 - 2B)$

$a_0 = (AB - B^2 - B^3)$

$p = \frac{3 * a_1 - a_2^2}{3}$

$q = \frac{2 * a_2^3 - 9a_2 * a_1 + 27 * a_0}{27}$

$D = \frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}$

Se D < 0, há 3 raízes reais diferentes  
Se D > 0, há 1 raiz real

5.1.5.2. Parte 2


Figura 13. Implementação discretização de Cardano e Tartaglia (Parte 2)

**Instruções**

**Região Verde:**  
Nome da substância estudada, Temperatura Crítica (Tc), Pressão Crítica (Pc) e Fator

**Região Vermelha:**  
Entrar com o valor de Temperatura (T), e um valor de pressão (P) de modo que Relação Fugacidades (fi/fv) seja um número real (#NÚM!)

**Botão Azul:**  
Clicar no Botão Azul "Calcular Pressão de Vapor". O valor de P(Mpa) da região vermelha irá convergir para o valor de Pvp do Ácido Benzóico na temperatura dada.



CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR DE UM FLUIDO - EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON (Fluido Puro)  
Trabalho de Conclusão de Curso  
Autor: ELYSON JOSÉ NEVES DOS SANTOS

Calcular a Pressão de Vapor

Propriedades				Cálculo dos parâmetros	
Substância - Espécie Pura	Tc (K)	Pc(MPa)	Fator Acêntrico (ω)	Constante dos gases- R(cm³*MPa/mol*K)	8,31447
Ácido Benzóico	751,00	4,47	0,603	Tr	0,9587217
				a (T) - (MPa cm⁴/gmol²)	4191520,729
				Pr	0,6711409
				k	1,2064774
				b (cm³/gmol)	108,6792372
				α	1,0509593

Estado Atual (Condições T e P)		Relação Fugacidades (fi/fv)
T (K)	560	0,982089
P (MPa)	0,24000	

Cálculo para solucionar a equação cúbica					Método de solução da Equação Cúbica (D - Discriminante)	
Z³ - (1-B)Z² + (A-3B²-2B)Z - (AB-B²-B³) = 0			Z³ + a2Z² + a1Z + a0 = 0		D = q²/4 + p³/27 = -3,53032E-06	
A	B	a2	a1	a0	p	q
0,350880101	0,054462901	-0,9455371	0,233056	-0,0159822	-0,06496	-0,00515

Para a região com uma única raiz real			Raízes encontradas seguindo a fórmula de Cardano-Tartaglia para equações do 3º grau.		
P	Q	Raiz da equação em x			
#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!			

Para a região com três raízes reais				Raízes para a equação em X		
m	3q/p/m	3*θ1	θ1	X1	X2	X3
0,294296	0,807611	0,630706	0,210235	0,287817	-0,090720	-0,197097

**Região de 1 Raiz**

$$P = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{D}}$$

$$Q = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{D}}$$

$$X = P + Q$$

**Região de 3 Raízes**

$$m = 2 * \sqrt{-\frac{p}{3}}$$

$$X_1 = m * \cos(\theta_1)$$

$$X_3 = m * \cos\left(\theta_1 + \frac{2 * \pi}{3}\right)$$

### 5.1.6. Cálculo do fator de compressibilidade e fugacidade

Após a obtenção das raízes o programa utiliza os fatores de compressibilidade da fase de vapor e da fase líquida obtidos, para calcular as respectivas fugacidades, a partir da expressão na figura 14, inserida nas células indicadas.


Figura 14. Raízes, fator de compressibilidade e fugacidade

**Instruções**

**Região Verde:**  
Nome da substância estudada, Temperatura Crítica (Tc), Pressão Crítica (Pc) e Fator

**Região Vermelha:**  
Entrar com o valor de Temperatura (T), e um valor de pressão (P) de modo que Relação Fugacidades (fi/fv) seja um número real (≠ #NÚM!)

**Botão Azul:**  
Clicar no Botão Azul "Calcular Pressão de Vapor". O valor de P(Mpa) da região vermelha irá convergir para o valor de Pvap do Ácido Benzoico na temperatura dada.



**CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR DE UM FLUIDO - EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON (Fluido Puro)**  
Trabalho de Conclusão de Curso  
Autor: ELYSON JOSÉ NEVES DOS SANTOS

Calcular a Pressão de Vapor

Propriedades				Cálculo dos parâmetros			
Substância - Espécie Pura	Tc (K)	Pc(MPa)	Fator Acêntrico (ω)	Constante dos gases- R(cm³*MPa/mol*K)	8,31447		
Ácido Benzoico	751,00	4,47	0,603	Tr	0,9587217	a (T) - (MPa cm4/gmol²)	4191520,729
				Pr	0,6711409	b (cm³/gmol)	108,6792372
				k	1,2064774		
				α	1,0509593		
Estado Atual (Condições T e P)	<b>Raízes do fator de compressibilidade e do volume molar</b>			<b>Cálculo da fugacidade para ambas as fases</b>			
T (K)	560	Z (Fator de Compressibilidade)	Volume molar - V (cm³/mol)	Fugacidade (MPa)	Considerações	Relação Fugacidades (fi/fv)	
P (MPa)	0,24000	0,6029956	1203,2613102	2,1510645	Serão considerados o maior e o menor valor do fator de compressibilidade.	0,982089	
		0,2244592	447,9022457	-			
		0,1180823	235,6300070	2,1902953			
		Região de uma raiz	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!		
Cálculo para solucionar a equação cúbica				Método de solução da Equação Cúbica (D - Discriminante)			
$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$				$Z^3 + a_2Z^2 + a_1Z + a_0 = 0$			
D = q²/4 + p³/27 = -3,53032E-06							
A	B	a2	a1	a0	p	q	
0,350880101	0,054462901	-0,9455371	0,233056	0,0150000	0,02400	0,02400	
Para a região com uma única raiz real				Raízes em Carda			
P	Q	Raiz da equação em x					
#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!					
Para a região com três raízes real							
m	3q/p/m	3*θ1	θ1	Ri			
				X1	X2	X3	
0,294296	0,807611	0,630706	0,210235	0,287817	-0,090720	-0,197097	

**Conversão das Raízes**

**De X (Cardano-Tartaglia) Para Z (Compressibilidade)**

$$Z_i = X_i - \frac{a_2}{3}$$

**De Z (Compressibilidade) Para V (Volume molar)**

$$V = \frac{Z * R * T}{P}$$

**De Z (Compressibilidade) Para f (fugacidade)**

$$f = P * EXP \left\{ (Z - 1) - \ln \left( Z - \frac{bP}{RT} \right) - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left[ \frac{\left( Z + \frac{(1 + \sqrt{2})bP}{RT} \right)}{Z + \frac{(1 - \sqrt{2})bP}{RT}} \right] \right\}$$

### 5.1.7. Macro para calcular a pressão de vapor

Na figura 15, pode-se observar como foi programada a macro vinculada ao botão, ela segue o procedimento usando-se o recurso do Excel, Análise de dados na opção teste de hipóteses onde é selecionada a ferramenta atingir meta e especifica-se a função objetivo selecionando a célula indicada, para calcular iterativamente a pressão de vapor da substância nas condições de entrada, que satisfaça a condição de isofugacidade, em que  $f_l/f_v = 1$ , ou seja, o programa calcula a pressão de vapor em que a relação das fugacidades sejam o mais próximo possível de 1.


Figura 15. Cálculo Iterativo

**Instruções**

**Região Verde:**  
Nome da substância estudada, Temperatura Crítica (Tc), Pressão Crítica (Pc) e Fator

**Região Vermelha:**  
Entrar com o valor de Temperatura (T), e um valor de pressão (P) de modo que Relação Fugacidades (f<sub>l</sub>/f<sub>v</sub>) seja um número real (≠ #NÚM!)

**Botão Azul:**  
Clicar no Botão Azul "Calcular a Pressão de Vapor". O valor de P(MPa) da região vermelha irá convergir para o valor de P<sub>vap</sub> do Ácido Benzoico na temperatura dada.



**CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR DE UM FLUIDO - EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON (Fluido Puro)**  
Trabalho de Conclusão de Curso  
Autor: ELYSON JOSÉ NEVES DOS SANTOS

Propriedades			Cálculo dos parâmetros		
Substância - Espécie Pura	Tc (K)	Pc (MPa)	Fator Acêntrico (ω)	Constante dos gases- R (cm <sup>3</sup> MPa/mol*K)	8,31447
Ácido Benzoico	751,00	4,47	0,603	Tr	0,9587217
				a (T) (MPa cm <sup>4</sup> /gmol <sup>2</sup> )	4191520,729
				Pr	0,6711409
				K	1,2064774
				α	1,0509593
				b (cm <sup>3</sup> /gmol)	108,6792372
Estado Atual (Condições T e P)	Raízes do fator de compressibilidade e do volume molar		Cálculo da fugacidade para ambas as fases		
T (K)	560	Z (Fator de Compressibilidade)	Volume molar - V (cm <sup>3</sup> /mol)	Fugacidade (MPa)	Considerações
<b>P (MPa)</b>	<b>0,24000</b>	0,6029956	1203,2613102	2,1510645	Serão considerados o maior e o menor valor do fator de compressibilidade.
		0,2244592	447,9022457	-	
		0,1180823	235,6300070	2,1902953	
		#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!	
Cálculo para solucionar a equação cúbica			Método de solução da Equação Cúbica (D - Discriminante)		
Z <sup>3</sup> - (1-B)Z <sup>2</sup> + (A-3B <sup>2</sup> -2B)Z - (AB-B <sup>2</sup> -B <sup>3</sup> ) = 0			Z <sup>3</sup> + az <sup>2</sup> + a1z + ao = 0		
A	B	a2	a1	ao	p
0,350880101	0,054462901	-0,9455371	0,233056	-0,0159822	-0,06496
Para a região com uma única raiz real			Raízes encontradas seguindo a fórmula de Cardano-Tartaglia para equações do 3º grau.		
P	Q	Raiz da equação em x			
#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!			
Para a região com três raízes reais			Raízes para a equação em X		
m	3q/p/m	3*θ1	θ1	X1	X2
0,294296	0,807611	0,630706	0,210235	0,287817	-0,090720
					-0,197097

**Calcular a Pressão de Vapor**

**Cálculo Iterativo**

**DADOS**

Teste de Hipóteses

Relações

Agrupar Des...

Gerenciador de Cenários...

Atingir meta...

Tabela de Dados...

**Atingir meta**

Definir célula: M13

Para valor: 1

Alternando célula: SDS12

OK Cancelar

## 5.2. Diagrama P<sub>x</sub>T (Programa x Eq. de Antoine)

Neste tópico serão apresentados os diagramas de Pressão x Temperatura para cada uma das substâncias estudadas, realizando um comparativo entre os valores de Pressão de vapor da substância pura calculado a partir da equação de Antoine (que é o método mais utilizado para estimar este parâmetro) e o programa desenvolvido pelo autor utilizando a equação de Peng-Robinson (Resolvido a partir do método de Cardano e Tartaglia no software Microsoft Excel).

Os parâmetros da equação de Antoine, assim como as temperaturas mínima e máxima as quais pode-se aplicar a equação para cada substância, foram obtidos em SMITH, VAN NESS E ABBOTT (2007), e estão apresentadas na Tabela 6 abaixo.

**Tabela 6.** Parâmetros da equação de Antoine para as substâncias estudadas e Temperaturas máximas e mínimas

<i>Substância</i>	<i>Ant (A)</i>	<i>Ant (B)</i>	<i>Ant (C)</i>	<i>T<sub>máx</sub> (K)</i>	<i>T<sub>min</sub> (K)</i>
Ácido Benzoico	17,1634	4190,70	-125,20	560	405
Ácido Acético	16,8080	3405,57	-56,34	430	290
Etanol	18,9119	3803,98	-41,68	369	270

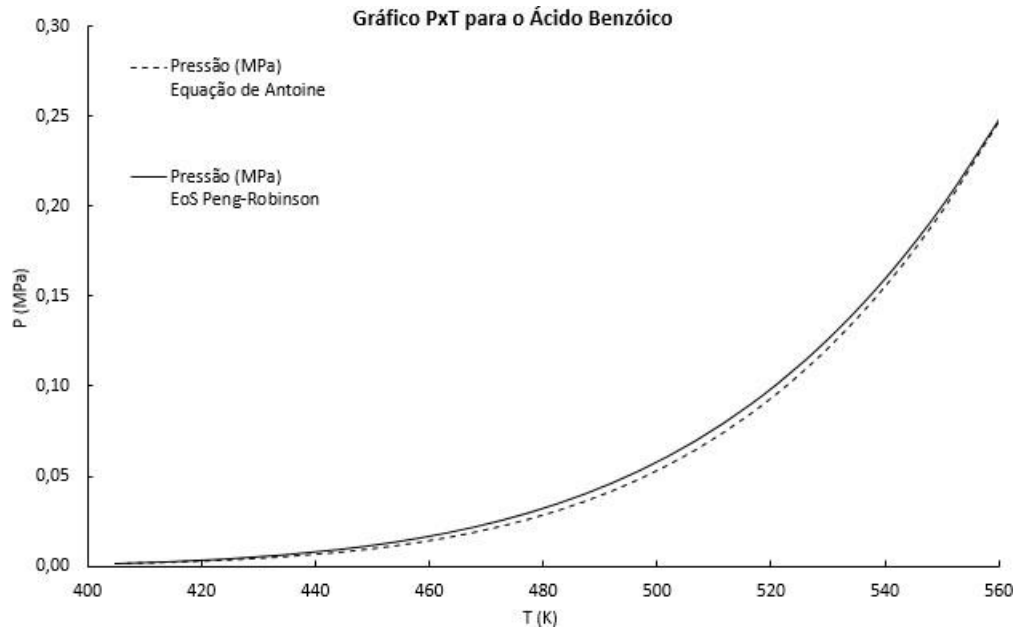
Equações de estado são usadas frequentemente utilizadas para correlacionar dados e estudar as condições possíveis dos sistemas, em vez de fornecer previsões genuínas. Isto é bem conhecido, pois sabe-se que a equação de van der Waals não pode ser usada para correlacionar com precisão a coexistência vapor-líquido de pura fluidos. Em contraste, a adição de mais parâmetros ajustáveis e dependência de temperatura para o termo atraente usado nas equações de estado de Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson resultam em correlações mais precisas da pressão de vapor (ABBOTT, 1979; HAN *et al.*, 1988). E isso é comprovado ao comparar as pressões de vapores das espécies, obtidas via equação de estado de Peng-Robinson em comparação com a equação empírica de Antoine. Plackov (1995) fala que é possível através dos parâmetros ajustados nas EdE apresentam uma grande melhoria na previsão de pressão de vapor pode ser obtidas.

### 5.2.1. Diagrama P<sub>x</sub>T para o Ácido Benzoico

Na figura 16 está apresentado o diagrama de Pressão de vapor versus a temperatura para o ácido benzoico. Para a construção do gráfico a faixa de temperatura aceita para o cálculo de P<sub>vap</sub> a partir de Antoine (Tabela 6) foi fracionada em 17 temperaturas, as quais foram submetidas

ao cálculo de  $P_{\text{vap}}$  utilizando-se o programa desenvolvido pelo autor e a equação de Antoine, com os parâmetros apresentados na Tabela 6.

**Figura 16.** Diagrama PxV comparativo para o Ácido Benzóico



Ao analisar o gráfico na Figura 16 é possível observar que os valores de Pressão de vapor do Ácido Benzóico obtidos pelo programa desenvolvido no MS Excel apresentam-se muito próximos dos valores calculados a partir da Equação de Antoine, tomada como padrão para a validação do programa.

A maior diferença entre o programa e o padrão deu-se entre as temperaturas 463,13 e 550,31 K, onde o erro mostrou-se acima de  $3 \times 10^{-3}$ , como está explicitado na Tabela 7. Porém, ainda assim, o programa mostrou-se eficaz para o cálculo da pressão de vapor do Ácido Benzóico, com um Somatório dos erros quadrados de  $2,6 \times 10^{-4}$ , o que valida a exatidão do programa neste caso.

**Tabela 7.** Tabela comparativa para o Ácido Benzóico

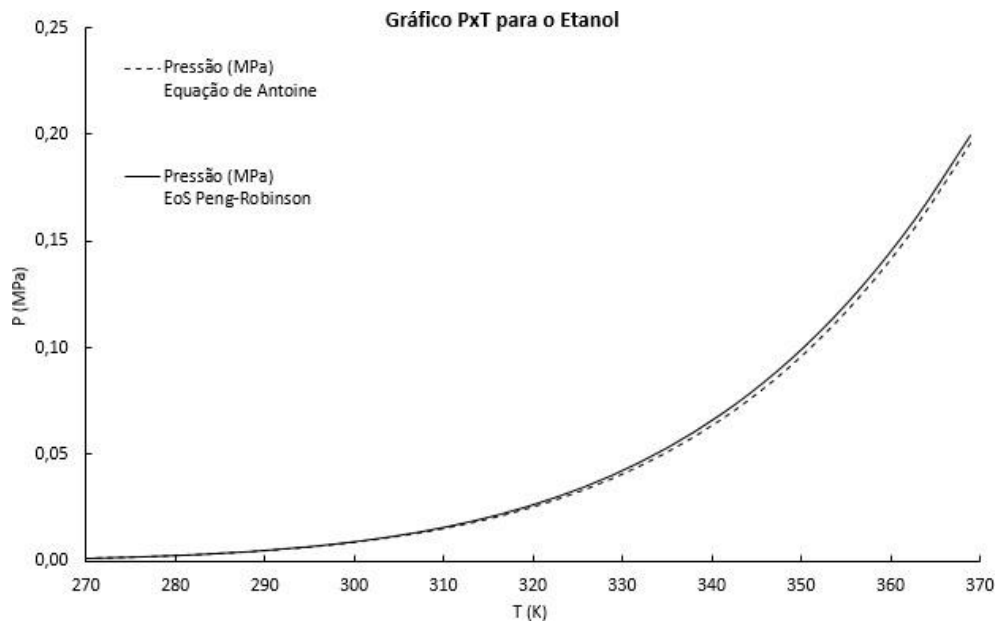
Temperatura (K)	P (MPa)	P (MPa)	Erro	$\sum \text{Erro}^2$
	Antoine	Peng-Robinson		
405,00	0,0012	0,0019	$7,00 \times 10^{-4}$	<b><math>2,60 \times 10^{-4}</math></b>
414,69	0,0020	0,0029	$9,70 \times 10^{-4}$	
424,38	0,0031	0,0044	$1,30 \times 10^{-3}$	
434,06	0,0049	0,0066	$1,70 \times 10^{-3}$	

443,75	0,0073	0,0095	$2,20 \times 10^{-3}$
453,44	0,0108	0,0135	$2,70 \times 10^{-3}$
463,13	0,0156	0,0189	$3,30 \times 10^{-3}$
472,81	0,0220	0,0260	$3,90 \times 10^{-3}$
482,50	0,0306	0,0351	$4,50 \times 10^{-3}$
492,19	0,0416	0,0467	$5,10 \times 10^{-3}$
501,88	0,0559	0,0614	$5,5 \times 10^{-3}$
511,56	0,0738	0,0797	$5,8 \times 10^{-3}$
521,25	0,0963	0,1021	$5,8 \times 10^{-3}$
530,94	0,1239	0,1295	$5,5 \times 10^{-3}$
540,63	0,1577	0,1625	$4,7 \times 10^{-3}$
550,31	0,1985	0,2019	$3,4 \times 10^{-3}$
560,00	0,2472	0,2486	$1,4 \times 10^{-3}$

## 5.2.2 Diagrama PxT para o Etanol

Na figura 17, está apresentado o diagrama de Pressão de vapor versus a temperatura para o Etanol. Para a construção do gráfico a faixa de temperatura aceita para o cálculo de P<sub>vap</sub> a partir de Antoine (Tabela 6) também foi dividida em 17 temperaturas, as quais foram submetidas ao cálculo de P<sub>vap</sub> utilizando-se o programa desenvolvido pelo autor e a equação de Antoine, com os parâmetros apresentados na Tabela 6.

**Figura 17.** Diagrama PxV comparativo para o Etanol



De forma similar ao apresentado para o ácido benzoico, os valores de Pressão de vapor do Etanol obtidos pelo programa desenvolvido no MS Excel apresentam-se muito próximos dos valores calculados a partir da Equação de Antoine, tomada como padrão para a validação do programa, o que pode ser observado na Figura 17.

A maior diferença entre o programa e o padrão é observada em temperaturas superiores a 350,4 K, onde o erro é superior a  $3 \times 10^{-3}$ , como está mais claramente apresentado na Tabela 8. O Somatório dos erros quadrados para o Etanol mostrou-se ainda menor do que o apresentado para o ácido benzoico, com um valor de  $8,09 \times 10^{-5}$ , validando a acurácia do programa desenvolvido no caso desta substância.

**Tabela 8.** Tabela comparativa para o Etanol

Temperatura (K)	P (MPa) Antoine	P(MPa) Peng-Robinson	Erro	$\sum \text{Erro}^2$
270,0	0,0013	0,0012	$-2,84 \times 10^{-5}$	<b><math>8,09 \times 10^{-5}</math></b>
276,1	0,0020	0,0019	$-1,86 \times 10^{-5}$	
282,3	0,0030	0,0030	$6,17 \times 10^{-6}$	
288,6	0,0044	0,0045	$5,38 \times 10^{-5}$	
294,7	0,0065	0,0066	$1,34 \times 10^{-4}$	
300,9	0,0092	0,0095	$2,57 \times 10^{-4}$	
307,1	0,0130	0,0135	$4,34 \times 10^{-4}$	
313,3	0,0180	0,0187	$6,76 \times 10^{-4}$	
319,5	0,0246	0,0256	$9,90 \times 10^{-4}$	
325,7	0,0332	0,0346	$1,38 \times 10^{-3}$	
331,9	0,0442	0,0460	$1,84 \times 10^{-3}$	
338,1	0,0581	0,0605	$2,37 \times 10^{-3}$	
344,2	0,0755	0,0784	$2,87 \times 10^{-3}$	
350,4	0,0972	0,1006	$3,39 \times 10^{-3}$	
356,6	0,1238	0,1276	$3,83 \times 10^{-3}$	
362,8	0,1562	0,1603	$4,11 \times 10^{-3}$	
369	0,1955	0,1996	$4,13 \times 10^{-3}$	

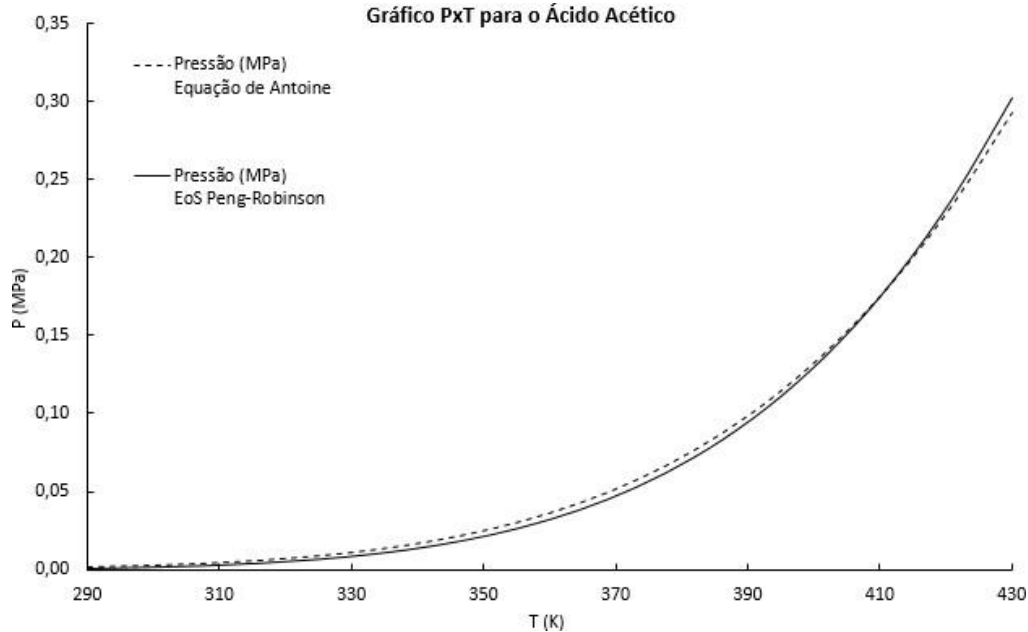
### 5.2.3. Diagrama PxT para o Ácido acético

Na figura 18, pode-se observar o diagrama de Pressão de vapor versus a temperatura para o Ácido Acético. Para a construção do gráfico a faixa de temperatura aceita para o cálculo de P<sub>vap</sub> a partir de Antoine (Tabela 6) também foi fracionada em 17 temperaturas, as quais foram



submetidas ao cálculo de  $P_{vap}$  utilizando-se o programa desenvolvido pelo autor e a equação de Antoine, com os parâmetros apresentados na Tabela 6.

**Figura 18.** Diagrama PxV comparativo para o ácido acético



Assim como nas demais substâncias apresentadas, os valores de Pressão de vapor do Ácido Acético obtidos pelo programa desenvolvido no MS Excel apresentam-se muito próximos dos valores calculados a partir da Equação de Antoine, tomada como padrão para a validação do programa, o que pode ser observado na Figura 18.

A diferença mais acentuada entre o programa e o padrão é observada entre as temperaturas 351,25 e 386,25 K onde o erro é inferior a  $-3 \times 10^{-3}$ , estando assim, os valores do programa, abaixo dos valores padrão da equação de Antoine; e também em temperaturas acima de 421,25 K, onde o erro é maior que  $3 \times 10^{-3}$ , como é mostrado na Tabela 9. O Somatório dos erros quadrados para o Ácido Acético foi maior do que o do Etanol, mas menor do que o do Ácido Benzoico, com um valor de  $2,11 \times 10^{-4}$ , validando a exatidão do programa neste caso.

**Tabela 9.** Tabela comparativa para o Ácido acético

Temperatura (K)	P (MPa) Antoine	P(MPa) Peng-Robinson	Erro	$\sum \text{Erro}^2$
290,00	0,0012	0,0009	$-3,56 \times 10^{-4}$	<b><math>2,11 \times 10^{-4}</math></b>
298,75	0,0021	0,0016	$-5,50 \times 10^{-4}$	
307,50	0,0034	0,0026	$-8,11 \times 10^{-4}$	
316,25	0,0054	0,0043	$-1,15 \times 10^{-3}$	

<b>325,00</b>	0,0083	0,0067	$-1,56 \times 10^{-3}$
<b>333,75</b>	0,0124	0,0104	$-2,03 \times 10^{-3}$
<b>342,50</b>	0,0180	0,0155	$-2,54 \times 10^{-3}$
<b>351,25</b>	0,0257	0,0226	$-3,06 \times 10^{-3}$
<b>360,00</b>	0,0358	0,0323	$-3,52 \times 10^{-3}$
<b>368,75</b>	0,0490	0,0452	$-3,84 \times 10^{-3}$
<b>377,50</b>	0,0660	0,0620	$-3,93 \times 10^{-3}$
<b>386,25</b>	0,0874	0,0837	$-3,65 \times 10^{-3}$
<b>395,00</b>	0,1141	0,1112	$-2,85 \times 10^{-3}$
<b>403,75</b>	0,1470	0,1456	$-1,33 \times 10^{-3}$
<b>412,50</b>	0,1870	0,1881	$1,10 \times 10^{-3}$
<b>421,25</b>	0,2352	0,2399	$4,73 \times 10^{-3}$
<b>430,00</b>	0,2926	0,3025	$9,84 \times 10^{-3}$

O programa mostrou ser preciso no caso das três substâncias analisadas, como apresentado nas Figuras 16, 17 e 18, e nas Tabelas 7, 8 e 9. Isto demonstra que a utilização deste programa pode ser uma forma de calcular a pressão de vapor para estas substâncias de forma interativa e eficaz com o uso de uma ferramenta acessível como o Software Microsoft Excel.

### 5.3. Diagrama PxV

Na presente sessão, pode-se observar o volume molar para cada Temperatura e Pressão de vapor calculada através do programa, os volumes de equilíbrio (máximo e mínimo), fase de vapor e fase líquida respectivamente. Obtendo assim o comportamento das isotermas no gráfico de Pressão x Volume para cada substância estudada onde foi possível construir suas curvas de Saturação.

Nas figuras 19, 20 e 21, pode-se observar um diagrama PV mostrando isotermas calculadas com a equação de Peng-Robinson. Pode-se observar também a curva representando os estados de vapor e líquido saturado. Para a isoterma supercrítica, na  $T_c$ , a pressão é uma função que decresce à medida que aumenta o volume molar. A isoterma crítica contém uma inflexão horizontal no ponto crítico C. Para a isoterma subcrítica, a pressão diminui rapidamente na região do líquido com pequenos incrementos em V e depois de cruzar a linha do líquido saturado, a isoterma passa por um mínimo, depois por um máximo e logo diminui, cruzando a linha do vapor saturado e continuando dentro da região do vapor (PENG, D. Y., e D. B. ROBINSON, 1976; SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007)

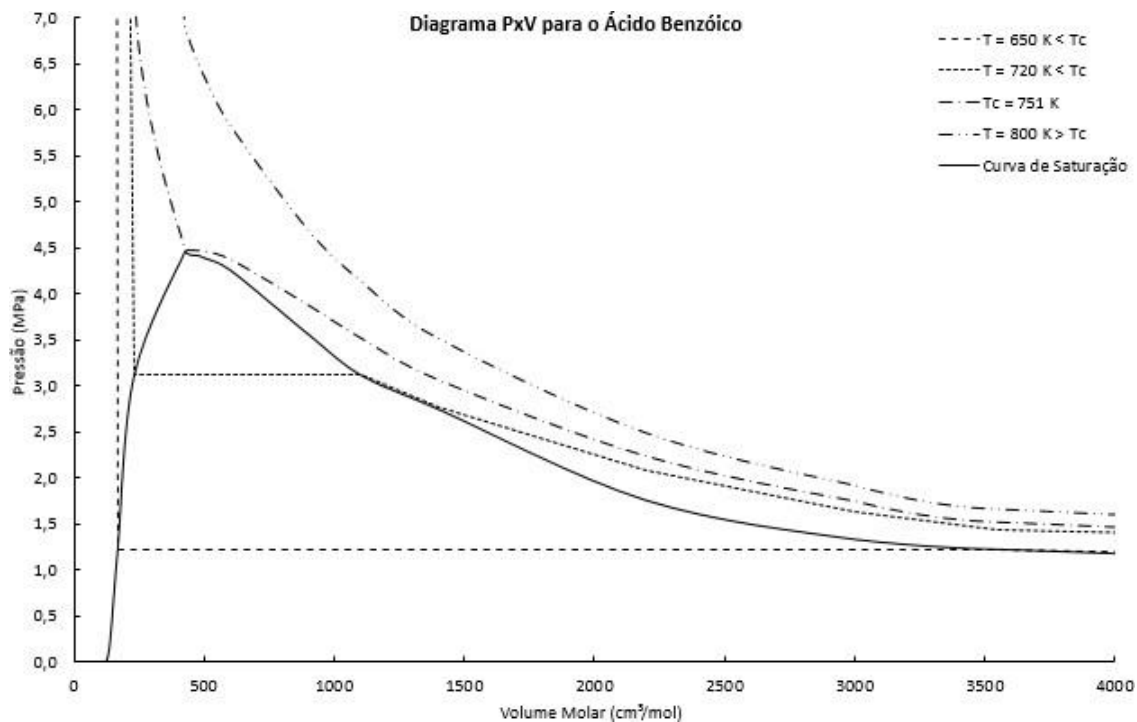
Na zona de transição do líquido até o vapor, considerou-se linhas tracejadas horizontais, uma vez que, os valores absolutos não possuem significado físico. Dentro da região de duas fases, o líquido e o vapor saturado coexistem em várias proporções à pressão de saturação constante (SANDLER, 1994)

No entanto, esta região pode ser calculada considerando que as duas áreas limitadas pela linha horizontal da saturação e a curva calculada pela equação de estado são iguais. Então, e só então, os valores das raízes da equação cúbica, quer dizer, os valores de volume do vapor e do líquido saturado podem ser calculados (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007; ATKINS, 2008).

### 53.1 Diagrama PxV para o Ácido Benzóico

Na figura 19, pode-se observar o diagrama de Pressão de vapor versus o volume molar para o Ácido Benzóico. A estratégia para desenvolver esse diagrama consistiu e calcular PxV em isotermas com  $T > T_c$ ,  $T = T_c$  e duas onde  $T < T_c$ , porém para calcular a curva de saturação foi necessário o cálculo de PxV para 8 temperaturas diferentes.

Figura 19 - Diagrama PxV para o Ácido Benzoico



A isoterma onde  $T=800K > T_c$  tem apenas um volume correspondente a cada pressão, onde foi obtido uma solução real e duas complexas. Essa isoterma está na região, o ácido

Benzoico possui o comportamento de fluido supercrítico. Na isoterma onde  $T = T_c$  e  $P_c$ , a equação cúbica obteve 3 raízes reais e idênticas, com o valor do volume crítico de 4,49 MPa.

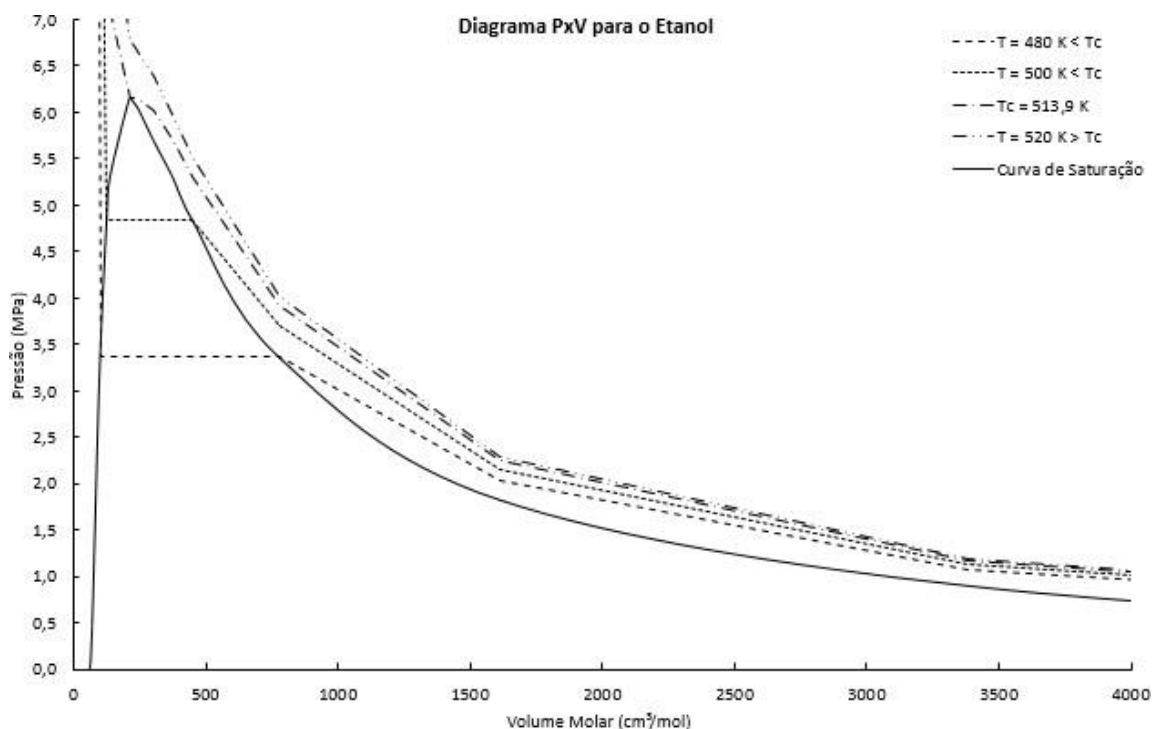
Nas isotermas onde  $T=650$  e  $720 \text{ K} < T_c$  pode-se observar, dependendo da região, uma ou três soluções reais para a equação cúbica. Quando encontrou-se uma solução real, o fluido encontra-se em apenas uma fase, líquida ou gasosa. Já quando o programa encontrou três raízes reais, observou-se pontos onde existe apenas uma fase, logo, apenas uma solução com significado físico ou fase líquida e vapor em equilíbrio.

No caso onde a pressão é igual à pressão de vapor na temperatura especificada. A menor e a maior solução ( $V_L$  e  $V_V$ ) corresponderam aos volumes do líquido e vapor saturado, respectivamente, e a solução intermediária ( $V^*$ ) foi desconsiderada pois não possui significado físico e o intervalo entre os volumes foi considerado como uma linha constante com diferentes frações de líquido e vapor.

### 5.3.2 Diagrama PxV para o Etanol

Na figura 20, pode-se observar o diagrama de Pressão de vapor versus o volume molar para o Ácido Acético. A estratégia para desenvolver esse diagrama consistiu e calcular PxV em isotermas com  $T > T_c$ ,  $T = T_c$  e duas onde  $T < T_c$ , porém para calcular a curva de saturação foi necessário o cálculo de PxV para 17 temperaturas diferentes.

Figura 20 - Diagrama PxV para o Etanol

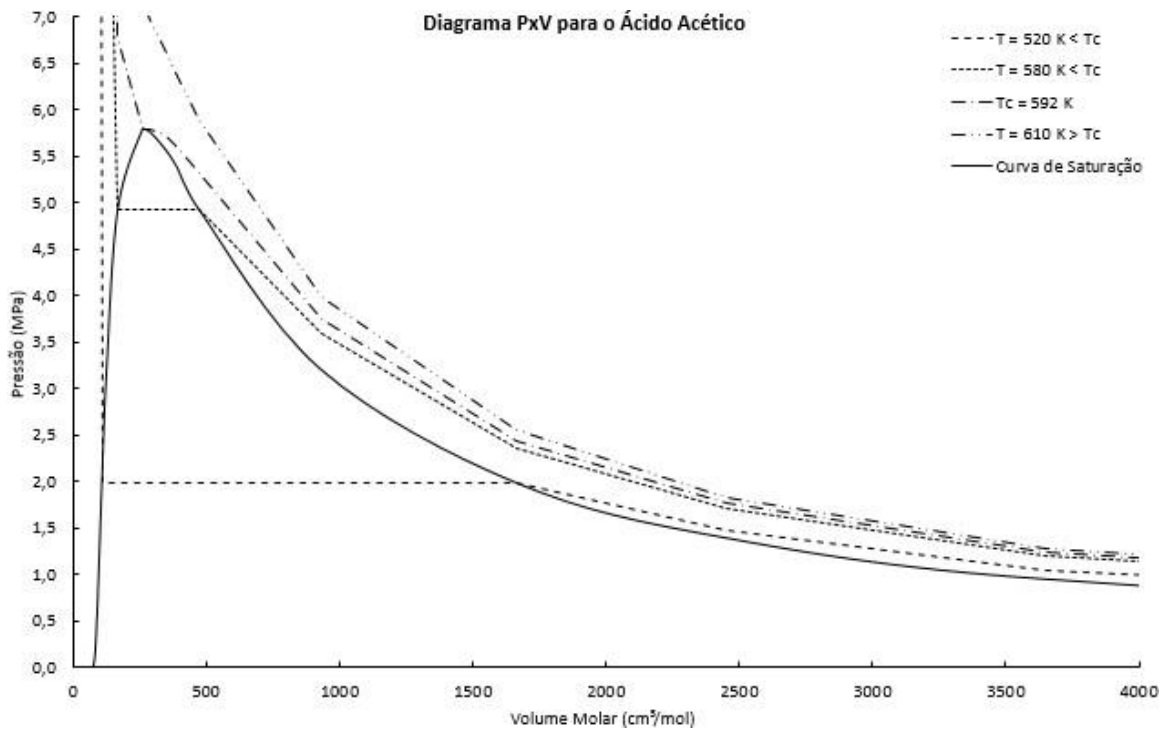


No diagrama acima pode-se observar que o comportamento é semelhante ao apresentado para o ácido benzoico, mesmo havendo particularidades e valores próprios dos valores de pressão, temperatura e volume molar. Como podemos destacar para o Etanol que a isoterma onde  $T=520\text{K} > T_C$  tem apenas um volume correspondente a cada pressão, onde foi obtido uma solução real e duas complexas. Essa isoterma está na região, o etanol possui o comportamento de fluido supercrítico. Na isoterma onde  $T = T_C$  e  $P_C$ , a equação cúbica obteve 3 raízes reais e idênticas, com o valor do volume crítico de 6,23 MPa; Nas isotermas onde  $T=480$  e  $500\text{K} < T_C$  pode-se observar, dependendo da região, uma ou três soluções reais para a equação cúbica.

### 5.3.3. Diagrama P<sub>x</sub>V para o Ácido acético

Na figura 21, pode-se observar o diagrama de Pressão de vapor versus o volume molar para o Ácido Acético. A estratégia para desenvolver esse diagrama consistiu em calcular P<sub>x</sub>V em isotermas com  $T > T_c$ ,  $T = T_c$  e duas onde  $T < T_c$ , porém para calcular a curva de saturação foi necessário o cálculo de P<sub>x</sub>V para 16 temperaturas diferentes.

Figura 21 - Diagrama P<sub>x</sub>V para o Ácido acético



O diagrama para o Ácido acético mostra que a isoterma onde  $T=610\text{K} > T_C$  tem apenas um volume correspondente a cada pressão. Essa isoterma está na região, o ácido acético possui

o comportamento de fluido supercrítico. E na isoterma onde  $T = T_C$  e  $P_C$ , a equação cúbica obteve 3 raízes reais e idênticas, com o valor do volume crítico de 5,76 MPa;

Onde  $T=580$  e  $520 \text{ K} < T_C$  observa-se, dependendo da região, uma ou três soluções reais para a equação cúbica. Quando encontrou-se uma solução real, o fluido encontra-se em apenas uma fase, líquida ou gasosa. Já quando o programa encontrou três raízes reais onde a pressão é igual à pressão de vapor na temperatura especificada. Obtemos os volumes do líquido e vapor saturado, e a solução intermediária ( $V^*$ ) também foi desconsiderada por não possui significado físico.

## 6. CONCLUSÃO

O presente estudo apresenta o Excel como um software útil para desenvolver ferramentas de alta capacidade de reprodutibilidade de resolução de equações. O programa desenvolvido demonstra uma alternativa rápida e eficaz para a resolução de equações cúbicas e eficiente para o cálculo da pressão de vapor de espécies químicas e confirma que a EdE de Peng-Robinson pode ser aplicada para calcular a pressão de vapor e modelar o comportamento de espécies químicas com boa precisão.

Por seu fácil manuseio e apresentar respostas próximas de dados experimentais ao comparar com a equação empírica de Antoine. O programa desenvolvido pode auxiliar os engenheiros a simularem condições de processos nos quais estarão trabalhando.

## 7. REFERÊNCIAS

ASSELINEAU, L., G. BOGDANIC, e J. VIDAL, “Calculation of Thermodynamic Properties and Vapour-Liquid Equilibria of Refrigerants,” Chem. Eng. Sci., 1978.

ATKINS, P. W.; PAULA, Julio de. Físico-química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 2 v. ISBN 9788521616009 (v.1).

BOUBLIK, T., “Statistical Thermodynamics of Nonspherical Molecule Fluids,” Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1981.

CARNAHAN, N. F., e K. E. STARLING, “Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres,” J. Chem. Phys., 1969.

CARVALHO, F. P. Apostila de planilha eletrônica – EXECEL. Out, 2004.

CHEN, S. S., e A. KREGLEWSKI, “Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids: I. Pure Fluids,” Ber. Bunsen-Ges. Phys.Chem., 1977.

CHRISTOFORAKOS, M., e E. U. FRANCK, “An Equation of State for Binary Fluid Mixtures to High Temperatures and High Pressures,” Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1986.

DIEFENBACHER, A. e TÜRK, M. Critical properties ( $p_c$ ,  $T_c$ , and  $\rho_c$ ) and phase equilibria of binary mixtures of CO<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, and SF<sub>6</sub>. Fluid Phase Equilibria. Volume 182, 2001.

ECONOMOU, I. G., e M. D. DONOHUE, “Equations of State for Hydrogen Bonding Systems,” Fluid Phase Equilib., 1996.

GEANKOPLIS, C. J. Transport Processes and Unit Operations. Prentice-Hall International, 1993.

GRABOSKI, M. S., e T. E. DAUBERT, “A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations,” *Ind. Eng. Chem. Process. Des. De.*, 1978.

HEILIG, M., e E. U. FRANCK, “Calculation of Thermodynamic Properties of Binary Fluid Mixtures to High Temperatures and High Pressures,” *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1989.

HRNČIČ, M. K., CÖR, D., VERBOTEN, M. T. e KNEZ, Z. Application of supercritical and subcritical fluids in food processing. *Food Quality and Safety*, Volume 2, 2018.

HURON, M. J., D. N. DUFOUR, e J. VIDAL, “Vapour-Liquid Equilibrium and Critical Locus Curve Calculations with Soave Equation for Hydrocarbon Systems with Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide,” *Fluid Phase Equilib.*, 1978.

MARTIN, P. A. Aplicação de técnicas de controle preditivo em uma coluna de destilação. 2011, 175p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica. São Paulo-SP.

MORETIN, P. A.; BUSSAB, W. O. Estatística Básica. Ed. 6, São Paulo: Saraiva, 2010.

PALADINO, P. A. Pré-processador matemático para o código RELAP5 utilizando o Microsoft Excel. Dissertação (mestrado) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2006.

PENG, D. Y., e D. B. ROBINSON, “A New Two-Constant Equation of State,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976.

POLING, B. E., PRAUSNITZ J. M. e O'CONNELL, J. P. The properties of gases and liquids, 5ª edição. McGrall-Hill, 2001.

REDLICH, O., e J. N. S. KWONG, “On the Thermodynamics of Solutions. V: An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions,” *Chem. Rev.*, 1949.

SADUS, R. J., “Calculating Critical Transitions of Fluid Mixtures: Theory vs. Experiment,” *AIChE J.*, 1994.

SANDLER, S. I., ed., Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations, Marcel Dekker, New York, 1994.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. e ABBOTT, M. M., Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7a Ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2007.



SOAVE, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," Chem. Eng. Sci., 1972.

Abbott, M. M., "Cubic Equation of State: An Interpretive Review," Equations of State in Engineering and Research, Adv. in Chemistry Ser., 182, K. C. Chao and R. L. Robinson eds., American Chemical Society, Washington, DC, p. 47 \_1979..