



DESENVOLVIMENTO DE PLANILHAS EXCEL/VBA PARA ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES RESIDUAIS USANDO EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO

Alana Carolyne Crispim¹, Nagel Alves Costa²

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo codificar, para fins educacionais planilhas Excel com programação em objeto-modelo Excel usando VBA (Visual Basic for Application) para as estimativas das propriedades residuais através das equações cúbicas de estado. Foram obtidas as seguintes propriedades residuais: fator de compressibilidade, volume molar, entalpia, entropia, energia livre de Helmholtz e energia livre de Gibbs. As equações de estado codificadas são as seguintes: van der Waals, Redlich-Kwong, Wilson, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Harmens-Knapp, Schmidt-Wenzel e Patel-Teja. As planilhas foram exaustivamente testadas e validadas para a obtenção, como resultado final, de um aplicativo de fácil utilização e de qualidade.

Palavras-chave: equações cúbicas de estado, planilha excel, propriedades residuais.

DEVELOPMENT OF SPREADSHEET EXCEL/VBA RESIDUAL PROPERTIES OF ESTIMATES FOR USING CUBIC EQUATIONS OF STATE

ABSTRACT

This work had for objective to codify, for educational purposes, spreadsheets Excel with programming in object-model Excel using VBA (Visual Basic for Application) for the estimates of the residual properties through the generalized cubic equation of state. The following properties were obtained residual: compressibility factor, molar volume, enthalpy, entropy, Helmholtz free energy and Gibbs free energy. The equations of state are coded as follows: van der Waals, Redlich-Kwong, Wilson, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Harmens-Knapp, Schmidt-Wenzel and Patel-Teja. The spreadsheets have been exhaustively tested and validated to obtain, as a final result of application of quality.

Keywords: cubic equations of state, spreadsheets Excel, residual properties.

INTRODUÇÃO

As propriedades termodinâmicas são fundamentais nos cálculos das quantidades de calor e de trabalho dos vários processos existentes na indústria química e petroquímica que operam com mudanças nas variáveis primárias (variáveis da regra das fases de Gibbs) de um estado para outro e, também, permitem estabelecer as condições adequadas quando duas ou mais fases alcançam o estado de equilíbrio. Na ausência de dados experimentais torna-se necessário utilizar modelos termodinâmicos para as estimativas dessas propriedades. Estas estimativas, tanto para substância pura como para mistura, são realizadas através da quantificação de dois efeitos sobre as propriedades dos fluidos: a) efeito isotérmico da pressão - fornecido por meio de dados experimentais PVT ou através de equações de estado para gases reais e b) efeito isobárico da temperatura - fornecido pelas equações dos gases ideais.

¹ Aluna do Curso de Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: alanacrispim@yahoo.com.br

² Professor Doutor, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: nagel@deq.ufcg.edu.br

O Excel é uma planilha eletrônica com recursos poderosos, sendo bastante usado em engenharia devido às seguintes características: a) ampla disponibilidade; b) funções predefinidas (matemáticas e estatísticas); c) importação de dados (arquivos de dados, instrumentos de laboratórios e placa de aquisição de dados); d) ferramentas de análise (transformada rápida de Fourier: convolução, deconvolução, correlação e identificação de sistemas). Além dessas características, pode-se aumentar a potencialidade do Excel por meio da programação em objeto-modelo Excel usando VBA (Visual Basic for Applications) com compilador da linguagem Basic.

O objetivo do trabalho é o desenvolvimento, para fins educacionais, de planilhas Excel com programação em objeto-modelo Excel usando VBA (Visual Basic for Applications) para as estimativas das propriedades residuais através da equação cúbica de estado generalizada (van der Waals, Redlich-Kwong, Wilson, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Harmens-Knapp, Schmidt-Wenzel e Patel-Teja). Esta metodologia permite ao aluno de iniciação científica um aprendizado consistente da potencialidade do Excel, de programação em VBA, da teoria dos estados correspondentes de dois e de três parâmetros e das equações cúbicas de estado que são comumente empregadas na indústria química e petroquímica.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Equação Cúbica de Estado Generalizada

As equações cúbicas de estado representam a pressão do sistema por meio da soma das contribuições devido às forças atrativas e repulsivas. Matematicamente:

$$P = P_R + P_A$$

$$= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + \delta V + \varepsilon} \quad (1)$$

onde P_R e P_A são, respectivamente, as pressões devido às contribuições das forças repulsivas e das atrativas entre as moléculas. O parâmetro atrativo a é definido por $a = a_c \alpha$. O parâmetro α é igual a unidade para a equação de estado de van der Waals, para as outras equações de estado é função da temperatura e do fator acêntrico, exceto a equação de Redlich-Kwong cuja dependência é apenas a temperatura). δ e ε são constantes características de cada equação de estado. a_c e b são constantes características de cada substância e de cada equação de estado, sendo determinadas através das condições de estabilidade do ponto crítico.

Os valores das constantes δ e ε para cada equação cúbica são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Constantes características das equações de estado.

Equação Cúbica de Estado	δ	ε
van der Waals	0	0
Redlich-Kwong (1949)	b	0
Wilson (1964)	b	0
Soave (1972)	b	0
Peng-Robinson (1976)	$2b$	$-b^2$
Harmens-Knapp (1980)	bc	$-(c-1)b^2$
Schmidt-Wenzel (1980)	ub	kb^2
Patel-Teja (1982)	$b+c$	$-bc$

Fonte: COSTA (2010a).

O resumo das equações cúbicas de estado é apresentado a seguir. Este resumo foi obtido de COSTA (2010a) que fornece um estudo detalhado das equações cúbicas de estado.

- Forma cúbica no fator de compressibilidade:

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0 \quad (2)$$

onde $A_2 = \delta^* - B^* - 1$, $A_1 = \varepsilon^* - \delta^* B^* - \delta^* + A^*$ e $A_0 = -(\varepsilon^* B^* + \varepsilon^* + A^* B^*)$.

- Parâmetros adimensionais:

$A^* = \frac{\Omega_a \alpha_r P_r}{T_r^2}$	$B^* = \frac{\Omega_b P_r}{T_r}$	$\delta^* = \frac{\Omega_\delta P_r}{T_r}$	$\varepsilon^* = \frac{\Omega_\varepsilon P_r^2}{T_r^2}$
---	----------------------------------	--	--

- Constantes características:

	Ω_a	Ω_b	Ω_ε	Ω_δ
van der Waals	27/64	1/8	0	0
Redlich e Kwong (1949)	0,42748023	0,08664035	0	Ω_b
Wilson (1964)	0,42748023	0,08664035	0	Ω_b
Soave (1972)	0,42748023	0,08664035	0	Ω_b
Peng e Robinson (1976)	0,457235529	0,077796074	$-\Omega_b^2$	$2\Omega_b$

- Parâmetros e constantes da equação de Harmens e Knapp (1980):

<ul style="list-style-type: none"> • Fator de compressibilidade pseudocrítico: $\zeta_c = 0,3211 - 0,080w + 0,0384w^2$ • Parâmetro β: $\beta = 0,10770 + 0,76405\zeta_c - 1,24282\zeta_c^2 + 0,96210\zeta_c^3$ • Constante característica Ω_a: $\Omega_a = 1 - 3\zeta_c + 3\zeta_c^2 + \beta\zeta_c (3 - 6\zeta_c + \beta\zeta_c)$ • Constante característica Ω_b: $\Omega_b = \beta\zeta_c$ • Constante característica: Ω_δ: $\Omega_\delta = c\Omega_b$ • Constante característica: Ω_ε: $\Omega_\varepsilon = -(c-1)\Omega_b^2$ • Constante característica c: $c = 1 + \frac{1-3\zeta_c}{\beta\zeta_c}$

- Parâmetros e constantes da equação de Schmidt e Wenzel (1980):

<ul style="list-style-type: none"> • Fator de compressibilidade pseudocrítico: $\zeta_c = \frac{1}{3(1+w\beta)}$ • Parâmetro β: $\beta = 0,25989 - 0,0217w + 0,00375w^2$ • Constante característica Ω_a: $\Omega_a = [1 - \zeta_c(1-\beta)]^3$ • Constante característica Ω_b: $\Omega_b = \beta\zeta_c$ • Constante característica: Ω_δ: $\Omega_\delta = u\Omega_b$ • Constante característica: Ω_ε: $\Omega_\varepsilon = k\Omega_b^2$ • Constantes características k e u: $k = -3w$, $u = 1 + 3w$, onde w é o fator acêntrico.
--

- Parâmetros e constantes da equação de Patel e Teja (1982):

<ul style="list-style-type: none"> • Fator de compressibilidade: $\zeta_c = 0,329032 - 0,076799w + 0,0211947w^2$ • Constante característica Ω_a: $\Omega_a = 3\zeta_c^2 + \Omega_b^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + 1 - 3\zeta_c$ • Constante característica Ω_b: $\Omega_b = 0,085158 - 0,026240w + 0,007643w^2$ • Constante característica Ω_c: $\Omega_c = 1 - 3\zeta_c$ • Constante característica: Ω_δ: $\Omega_\delta = \Omega_b + \Omega_c$ • Constante característica: Ω_ε: $\Omega_\varepsilon = -\Omega_c\Omega_b$
--

- Resumo dos parâmetros atrativos das equações cúbicas de estado:

van der Waals	$\alpha = \alpha_r = 1$
Redlich-Kwong	$\alpha = 1/\sqrt{T}$ e $\alpha_r = 1/\sqrt{T_r}$
Wilson	$m = 1,57 + 1,62w$ e $\alpha = \alpha_r = T_r \left[1 + m \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \right]$
Soave	$m = 0,480 + 1,574w - 0,176w^2$ e $\alpha = \alpha_r = \left[1 + m(1 - T_r^{1/2}) \right]^2$
Peng-Robinson	$m = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2$ e $\alpha = \alpha_r = \left[1 + m(1 - T_r^{1/2}) \right]^2$

Harmens-Knapp	Para $T_r \leq 1$ $\alpha = \alpha_r = \left[1 + A(1 - \sqrt{T_r}) - B \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \right]^2$ Para $w \leq 0,2$: $A = 0,50 + 0,27767w + 2,17225w^2$ $B = -0,022 + 0,338w - 0,845w^2$ Para $w > 0,2$: $A = 0,41311 + 1,14657w$ e $B = 0,0118$ Para $T_r > 1$ $\alpha = 1,0 - (0,6258 + 1,5227w) \ln T_r + (0,1533 + 0,41w) (\ln T_r)^2$
Schmidt-Wenzel	$m_0 = 0,465 + 1,347w - 0,528w^2$ e $\alpha = \alpha_r = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$ Para $T_r \leq 1 \rightarrow m = m_0 + \frac{(5T_r - 3m_0 - 1)^2}{70}$ Para $T_r > 1 \rightarrow m = m_0 + \frac{(4 - 3m_0)^2}{70}$
Patel-Teja	$\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{0,5}) \right]^2$ e $m = 0,452413 + 1,30982w - 0,295937w^2$

Propriedades Residuais

Uma propriedade residual é definida como sendo a diferença entre os valores de uma propriedade termodinâmica no estado real e no estado ideal, sendo estas propriedades avaliadas na temperatura T e na pressão P do sistema.

$$M^R \Big|_{T,P} = M \Big|_{T,P} - M^o \Big|_{T,P} \quad (3)$$

onde M e M^o são, respectivamente, os valores de uma determinada propriedade termodinâmica nos estados real e ideal.

A definição da propriedade residual, expressa pela Equação (3), fornece diretamente as seguintes propriedades:

- Volume molar residual: $V^R = V - V^o = \frac{RT}{P}(Z - 1)$
- Fator de compressibilidade residual: $Z^R = Z - Z^o = Z - 1$

O resumo das expressões que estimam as propriedades residuais é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Resumos das expressões para estimativas das propriedades residuais.

Propriedades termodinâmicas	Propriedades Residuais
Energia Livre de Helmholtz	$A^R = RT \left[-\lim_{x \rightarrow \infty} \int_x^V \left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{V} \right) dV - \ln Z \right]$
Entropia	$S^R = - \left(\frac{\partial A^R}{\partial T} \right)_V$
Energia Livre de Gibbs	$G^R = A^R + RTZ^R$
Energia Interna	$U^R = A^R + TS^R$
Entalpia	$H^R = A^R + TS^R + RTZ^R$
Fugacidade	$\ln \left(\frac{f}{P} \right) = \frac{A^R}{RT} + Z^R$

Fonte: COSTA (2010b).

As etapas para obtenção das expressões que estimar as propriedades residuais a partir da equação cúbica generalizada são as seguintes:

1. Energia livre de Helmholtz: A expressão é obtida em duas partes: a) substituição da Equação (1) na equação que define A^R na Tabela 2 e b) integração da expressão resultante.
2. Entropia residual: A expressão é obtida através da derivada da expressão da energia livre de Helmholtz com relação a temperatura, restringindo o volume molar;
3. As expressões para as outras propriedades residuais são obtidas a partir da energia livre de Helmholtz e da entropia residual usando o teorema de Euler.

O resumo das expressões generalizadas é apresentado na Tabela 3. Para detalhes consulte COSTA, 2010b.

Tabela 3 - Resumo das expressões generalizadas.

<ul style="list-style-type: none"> • Parâmetro ξ^*: <ul style="list-style-type: none"> ○ Todas as equações, exceto vdW: $\xi = \frac{A^*}{\sqrt{\delta^{*2} - 4\varepsilon^*}} \ln \left[\frac{2Z + \delta^* - \sqrt{\delta^{*2} - 4\varepsilon^*}}{2Z + \delta^* + \sqrt{\delta^{*2} - 4\varepsilon^*}} \right], :$ ○ Equação de van der Waals: $\xi = -A^*/Z$ • Parâmetro η: <ul style="list-style-type: none"> ○ Todas as equações, exceto vdW: $\eta = \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v \left(\frac{T}{a} \right) \left(\frac{A^*}{\sqrt{\delta^{*2} - 4\varepsilon^*}} \right) \ln \left(\frac{2Z + \delta^* - \sqrt{\delta^{*2} - 4\varepsilon^*}}{2Z + \delta^* + \sqrt{\delta^{*2} - 4\varepsilon^*}} \right)$ ○ Equação de van der Waals: $\eta = 0$
<ul style="list-style-type: none"> • Fator de compressibilidade residual: $Z^R = Z - 1$ • Energia de Helmholtz residual adimensional: $\frac{A^R}{RT} = -\ln(Z - B^*) + \xi^*$ • Entropia residual adimensional: $\frac{S^R}{R} = \ln(Z - B^*) - \eta$ • Entalpia residual adimensional: $\frac{H^R}{RT} = \xi^* - \eta + Z^R$ • Energia interna residual adimensional: $\frac{U^R}{RT} = \xi^* - \eta$ • Energia livre de Gibbs residual adimensional: $\frac{G^R}{RT} = -\ln(Z - B^*) + \xi^* + Z^R$ • Logaritmo do coeficiente de fugacidade: $\ln\left(\frac{f}{P}\right) = -\ln(Z - B^*) + \xi^* + Z^R$

METODOLOGIA

A metodologia utilizada no desenvolvimento das planilhas Excel e programação em VBA está esquematizada na Figura 1.

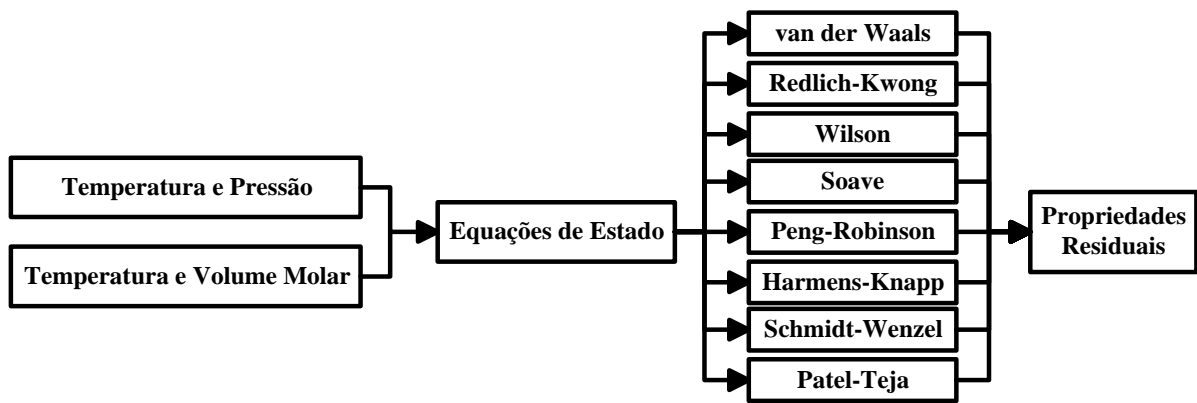


Figura 1 - Esquema de desenvolvimento das Planilhas.

As etapas para o desenvolvimento do programa Excel/VBA foram:

1. Criação do banco de dados contendo as propriedades físicas das substâncias: peso molecular, temperatura de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, fator de compressibilidade crítica, fator acêntrico e momento dipolo. As informações necessárias para a criação do banco de dados das substâncias puras foram obtidas nas seguintes fontes de dados: Perry e Chilton (1980), Perry e Green (1998), Poling *et al.* (2000), Reid *et al.* (1977), Reid *et al.* (1988), Prausnitz *et al.* (1980) e Yaws (1999);
2. Modelagem matemática para a determinação das constantes características de cada equação de estado a partir das equações de estabilidade do ponto crítico;
3. Elaboração do roteiro de cálculo e em seguida desenvolvimento de subprogramas VBA para estimativas das propriedades residuais utilizando os resultados fornecidos por van der Waals, Redlich-Kwong, Wilson, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Harmens-Knapp, Schmidt-Wenzel e Patel-Teja;
4. Preparação das planilhas para entrada de dados (temperatura e pressão/temperatura e volume molar), escolha da espécie química e saída de dados das propriedades residuais.
5. Validação dos resultados.

Roteiro de Cálculo

O procedimento computacional para estimar as propriedades residuais através das equações cúbicas de estado é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Roteiro de cálculo para avaliar as propriedades residuais

-
1. Especificações: T (K) e P (bar)
 2. Propriedades da substância:
 - Para as equações de van der Waals e Redlich-Kwong: T_c (K) e P_c (bar)
 - Para as outras equações: T_c (K), P_c (bar) e w
 3. Constante universal dos gases: $R = 83,144 \text{ bar}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$
 4. Constantes características da equação de estado:
 - van der Waals: $\Omega_a = 27/64$, $\Omega_b = 1/8$, $\Omega_\epsilon = 0$ e $\Omega_\delta = 0$
 - RK, Wilson e SRK: $\Omega_a = 0,42748023$, $\Omega_b = 0,08664035$, $\Omega_\epsilon = 0$ e $\Omega_\delta = \Omega_b$
 - Peng-Robinson: $\Omega_a = 0,457235529$, $\Omega_b = 0,077796074$, $\Omega_\epsilon = -\Omega_b^2$ e $\Omega_\delta = 2\Omega_b$
 - Harmens-Knapp:
 - Fator de compressibilidade pseudocrítico: $\zeta_c = 0,3211 - 0,080w + 0,0384w^2$
 - Parâmetro β : $\beta = 0,10770 + 0,76405\zeta_c - 1,24282\zeta_c^2 + 0,96210\zeta_c^3$;
 - Constante característica c : $c = 1 + \frac{1 - 3\zeta_c}{\beta\zeta_c}$
 - Constante característica Ω_a : $\Omega_a = 1 - 3\zeta_c + 3\zeta_c^2 + \beta\zeta_c(3 - 6\zeta_c + \beta\zeta_c)$
-

-
- Constantes características Ω_b, Ω_δ e Ω_ϵ : $\Omega_b = \beta\zeta_c$, $\Omega_\delta = \alpha\Omega_b$ e $\Omega_\epsilon = -(c-1)\Omega_b^2$
 - Schmidt-Wenzel:
 - Constantes características k e u : $k = -3w$, $u = 1 + 3w$
 - Parâmetro β : $\beta = 0,25989 - 0,0217w + 0,00375w^2$
 - Fator de compressibilidade pseudocrítico: $\zeta_c = \frac{1}{3(1+w\beta)}$
 - Constante característica Ω_a : $\Omega_a = [1 - \zeta_c(1-\beta)]^3$
 - Constantes características Ω_b, Ω_δ e Ω_ϵ : $\Omega_b = \beta\zeta_c$, $\Omega_\delta = u\Omega_b$ e $\Omega_\epsilon = k\Omega_b^2$
 - Patel-Teja:
 - Fator de compressibilidade crítico: $\zeta_c = 0,329032 - 0,076799w + 0,0211947w^2$
 - Constante característica Ω_b : $\Omega_b = 0,085158 - 0,026240w + 0,007643w^2$
 - Constante característica Ω_a : $\Omega_a = 3\zeta_c^2 + \Omega_b^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + 1 - 3\zeta_c$
 - Constantes características $\Omega_c, \Omega_\delta, \Omega_\epsilon$: $\Omega_c = 1 - 3\zeta_c$, $\Omega_\delta = \Omega_b + \Omega_c$ e $\Omega_\epsilon = -\Omega_c\Omega_b$
 - 5. Cálculos das propriedades reduzidas $T_r = T/T_c$ e $P_r = P/P_c$
 - 6. Cálculo do parâmetro atrativo: $\alpha = \alpha_r$ e $\alpha_c = 1$ para todas as equações, exceto a RK
 - van der Waals: $\alpha = \alpha_r = \alpha_c = 1$
 - Redlich-Kwong: $\alpha = 1/\sqrt{T}$, $\alpha_c = 1/\sqrt{T_c}$ e $\alpha_r = 1/\sqrt{T_r}$
 - Wilson: $m = 1,57 + 1,62w$ e $\alpha_r = T_r \left[1 + m \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \right]$
 - Soave-Redlich-Kwong: $m = 0,480 + 1,574w - 0,176w^2$ e $\alpha_r = \left[1 + m(1 - T_r^{1/2}) \right]^2$
 - Peng-Robinson: $m = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2$ e $\alpha_r = \left[1 + m(1 - T_r^{1/2}) \right]^2$
 - Harmens-Knapp:
 - Se $T_r \leq 1$ Então
 - Se $w \leq 0,2$ Então
 - $A = 0,50 + 0,27767w + 2,17225w^2$ e $B = -0,022 + 0,338w - 0,845w^2$
 - Senão
 - $A = 0,41311 + 1,14657w$ e $B = 0,0118$
 - Fim Se

$$\alpha_r = \left[1 + A(1 - \sqrt{T_r}) - B \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \right]^2$$
 - Senão
 - $A = 0,6258 + 1,5227w$, $B = 0,1533 + 0,41w$ e $\alpha = 1,0 - A \ln T_r + B(\ln T_r)^2$
 - Fim Se
 - Schmidt-Wenzel: $m_0 = 0,465 + 1,347w - 0,528w^2$
 - Se $T_r \leq 1$ Então

$$m = m_0 + \frac{(5T_r - 3m_0 - 1)^2}{70}$$
 - Senão

$$m = m_0 + \frac{(4 - 3m_0)^2}{70}$$
 - Fim Se

$$\alpha_r = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$$
 - Patel-Teja: $m = 0,452413 + 1,30982w - 0,295937w^2$ e $\alpha_r = \left[1 + m(1 - T_r^{0,5}) \right]^2$

7. Parâmetros adimensionais A^* , B^* , δ^* e ϵ^* :

$$A^* = \frac{\Omega_a \alpha_r P_r}{T_r^2}, B^* = \frac{\Omega_b P_r}{T_r}, C^* = \frac{\Omega_c P_r}{T_r}, \delta^* = \frac{\Omega_\delta P_r}{T_r} \text{ e } \varepsilon^* = \frac{\Omega_\varepsilon P_r^2}{T_r^2}$$

Obs: A constante C^* é calculada somente para a equação de Patel-Teja.

8. Coeficientes da equação cúbica:

$$A_0 = -(\varepsilon^* B^* + \varepsilon^* + A^* B^*), A_1 = \varepsilon^* - \delta^* B^* - \delta^* + A^* \text{ e } A_2 = \delta^* - B^* - 1$$

9. Solução analítica: $\frac{Q}{2} = \frac{A_0 + 2A_2^3/27 - A_2 A_1/3}{2}$; $\frac{P}{3} = \frac{3A_1 - A_2^2}{9}$ e $\Delta = \left(\frac{P}{3}\right)^3 + \left(\frac{Q}{2}\right)^2$

Se $\Delta \geq 0$ Então

$$u = \sqrt[3]{-\frac{Q}{2} + \sqrt{\Delta}}, v = \sqrt[3]{-\frac{Q}{2} - \sqrt{\Delta}} \text{ e } x_1 = -\frac{A_2}{3} + u + v$$

– Propriedades volumétricas do fluido: $Z = x_1$ e $V = ZRT/P$

Senão

$$\phi = \arccos\left[-\frac{Q/2}{\sqrt{(-P/3)^3}}\right], x_1 = -\frac{A_2}{3} + 2\sqrt{(-P/3)} \cos(\phi/3)$$

$$x_2 = -\frac{A_2}{3} - 2\sqrt{(-P/3)} \cos\left(\frac{\phi - \pi}{3}\right) \text{ e } x_3 = -\frac{A_2}{3} - 2\sqrt{(-P/3)} \cos\left(\frac{\phi + \pi}{3}\right)$$

– Fatores de compressibilidade: $Z^v = \max(x_1, x_2, x_3)$ e $Z^l = \min(x_1, x_2, x_3)$

– Volumes molares: $V^v = Z^v RT/P$ e $V^l = Z^l RT/P$

Fim Se

10. Cálculos das propriedades residuais para cada equação de estado:

Se ($\Delta \geq 0$) Então

o Parâmetro adimensional ξ :

- Exceto vdW: $\xi = \frac{A^*}{\sqrt{\delta^{*2} - 4\varepsilon^*}} \ln \left[\frac{2Z + \delta^* - \sqrt{\delta^{*2} - 4\varepsilon^*}}{2Z + \delta^* + \sqrt{\delta^{*2} - 4\varepsilon^*}} \right]$

- Van der Waals: $\xi = -A^*/Z$

o Parâmetro adimensional ξ :

o Parâmetro η :

- Exceto vdW: $\eta = -\left(\frac{A^*}{2B^*}\right) \ln\left(\frac{Z}{Z + B^*}\right)$

- Van der Waals: $\eta = 0$

Cálculos das propriedades residuais: Expressões descritas na Tabela 4.3

Senão

o Fase vapor: Fazer $Z = Z^v$ e calcular as propriedades residuais usando um procedimento idêntico ao realizado para $\Delta \geq 0$

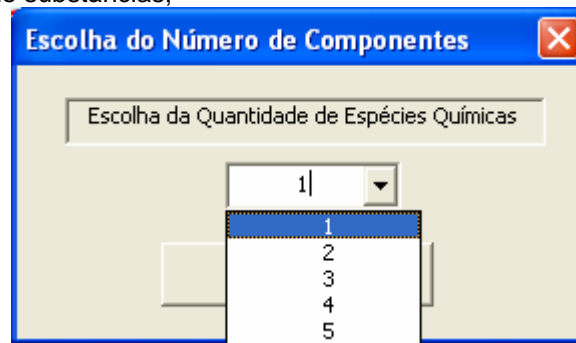
o Fase líquida: Fazer $Z = Z^l$ e calcular as propriedades residuais usando um procedimento idêntico ao realizado para $\Delta \geq 0$

Fim Se

PLANILHA EXCEL/VBA DESENVOLVIDA

A planilha desenvolvida, para as estimativas das propriedades residuais, é capaz de fornecer aos usuários, as facilidades de um software com aparência e estrutura de comandos consistentes com todo programa para ambiente Windows, tornando-o mais simples a sua utilização e sua aprendizagem. A seqüência que um determinado usuário deve proceder para estimar as propriedades residuais de uma substância pura é apresentada a seguir:

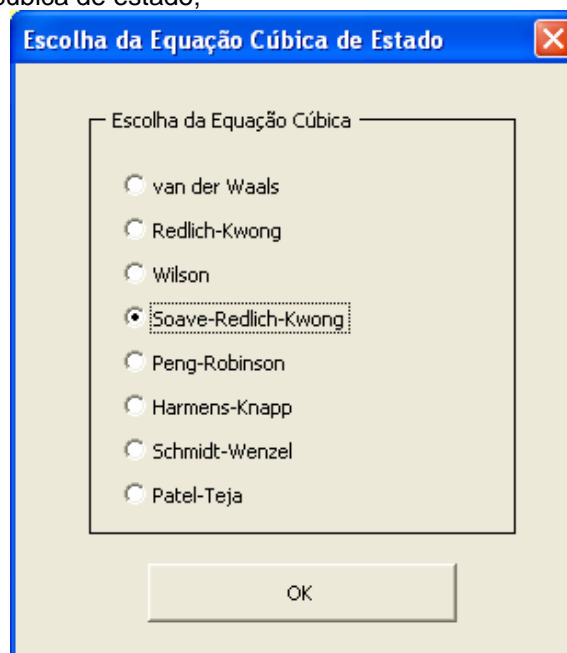
1. Fornecer o número de substâncias;



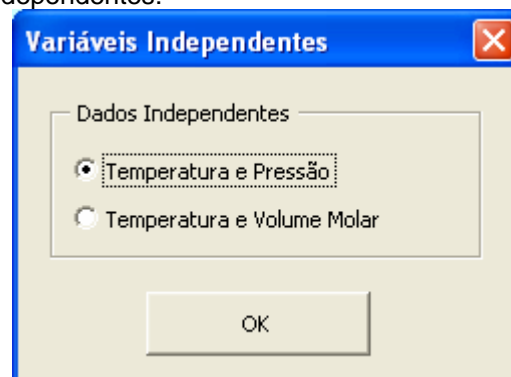
2. Escolher a substância;



3. Escolher a equação cúbica de estado;



4. Escolher as variáveis independentes:



5. Especificar o sistema:

Especificações Adicionais

Os valores devem ser escritos com vírgulas. Por exemplo:
Para T = 373,35 cm³/mol, escreva na caixa de Texto correspondente o valor 373,15

Pressão (bar) 9,9742

Temperatura (K) 300

OK

Para as estimativas das propriedades volumétricas e residuais, a seqüência que o usuário deve proceder é a seguinte:

1. Fornecer o número de substância;

Escolha do Número de Componentes

Escolha da Quantidade de Espécies Químicas

2

1
2
3
4
5

2. Escolher as substâncias e fornecer as frações molares:

Escolha das Espécies Químicas

As frações molares devem ser escritas virgulas. Ex.: 0,85

Frações Molares

Nitrogênio Nitrogênio 0,79

Oxigênio Oxigênio 0,21

OK

3. Informar se os parâmetros de interação binários são disponíveis.
- Opção Sim.

Parâmetros de Interação

Os Parâmetros de Interação São Disponíveis?

Sim

Não (K_{ij} = 0, para i e j = 1, 2, ..., N)

OK

A opção Sim aparecerá a seguinte caixa de diálogo para especificar os parâmetros de interações binários.

Caixa de diálogo "Parâmetros Binários" com uma tabela de interações binárias:

	Nitrogênio	Oxigênio
Nitrogênio	0	
Oxigênio	0	0

Botão OK

- Opção Não.

Caixa de diálogo "Parâmetros de Interação" com a pergunta "Os Parâmetros de Interação São Disponíveis?" e as opções:

- Sim
- Não ($K_{ij} = 0$, para i e $j = 1, 2, \dots, N$)

Botão OK

4. Escolher a equação de estado:

Caixa de diálogo "Escolha da Equação Cúbica de Estado" com as opções:

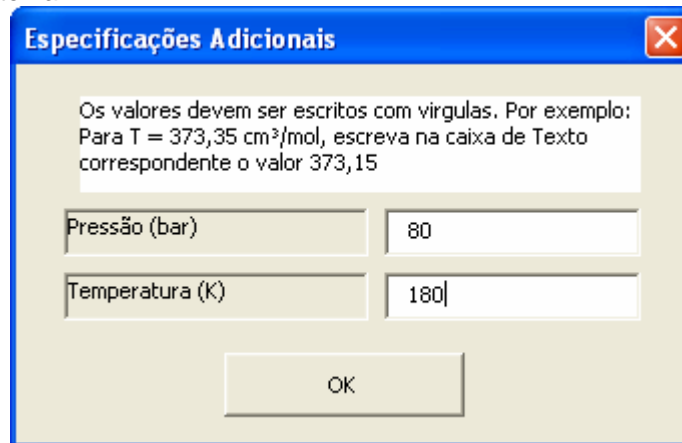
- van der Waals
- Redlich-Kwong
- Wilson
- Soave-Redlich-Kwong
- Peng-Robinson
- Harmens-Knapp
- Schmidt-Wenzel
- Patel-Teja

Botão OK

5. Escolher as variáveis independentes:



6. Especificar o sistema:



O resultado final da planilha Excel-VBA é mostrado na Figura 2.

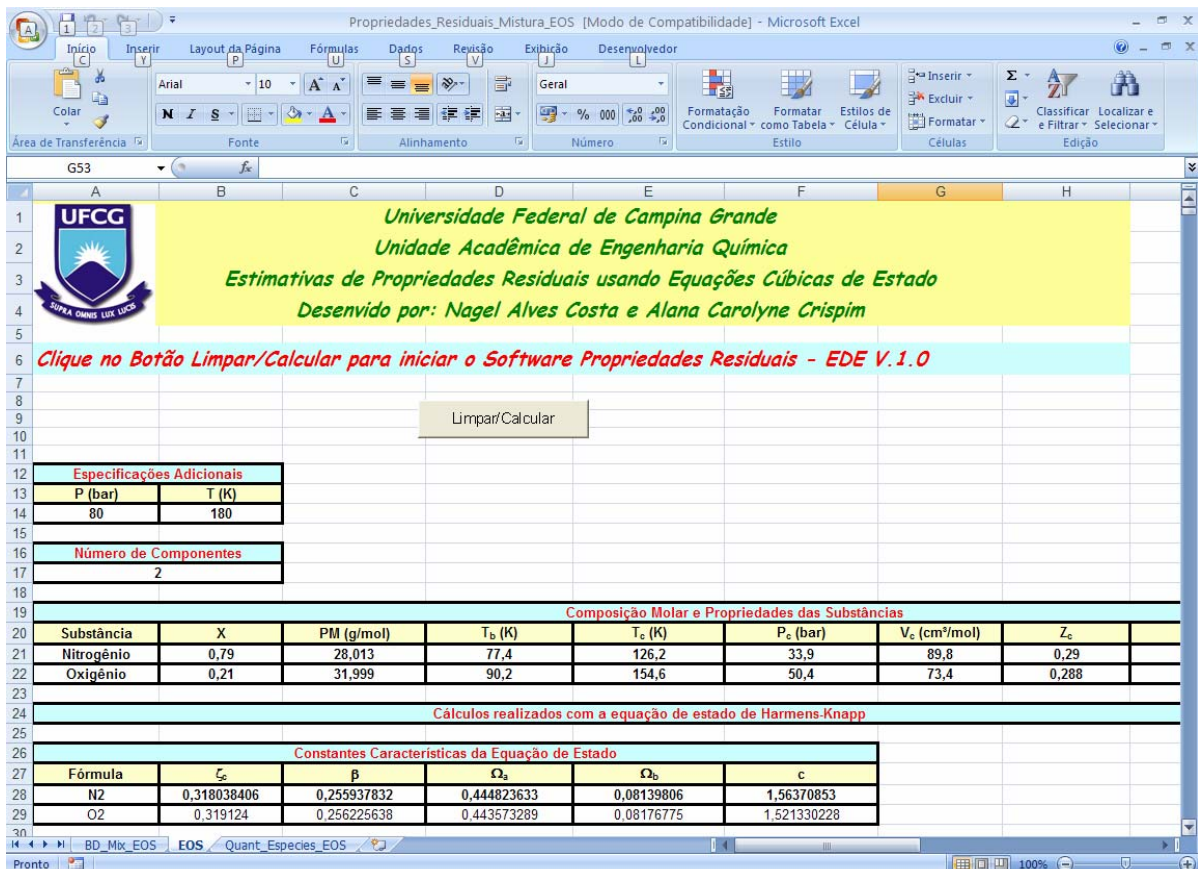


Figura 2 - Planilha Excel com programação em VBA após clicar no botão limpar/executar.

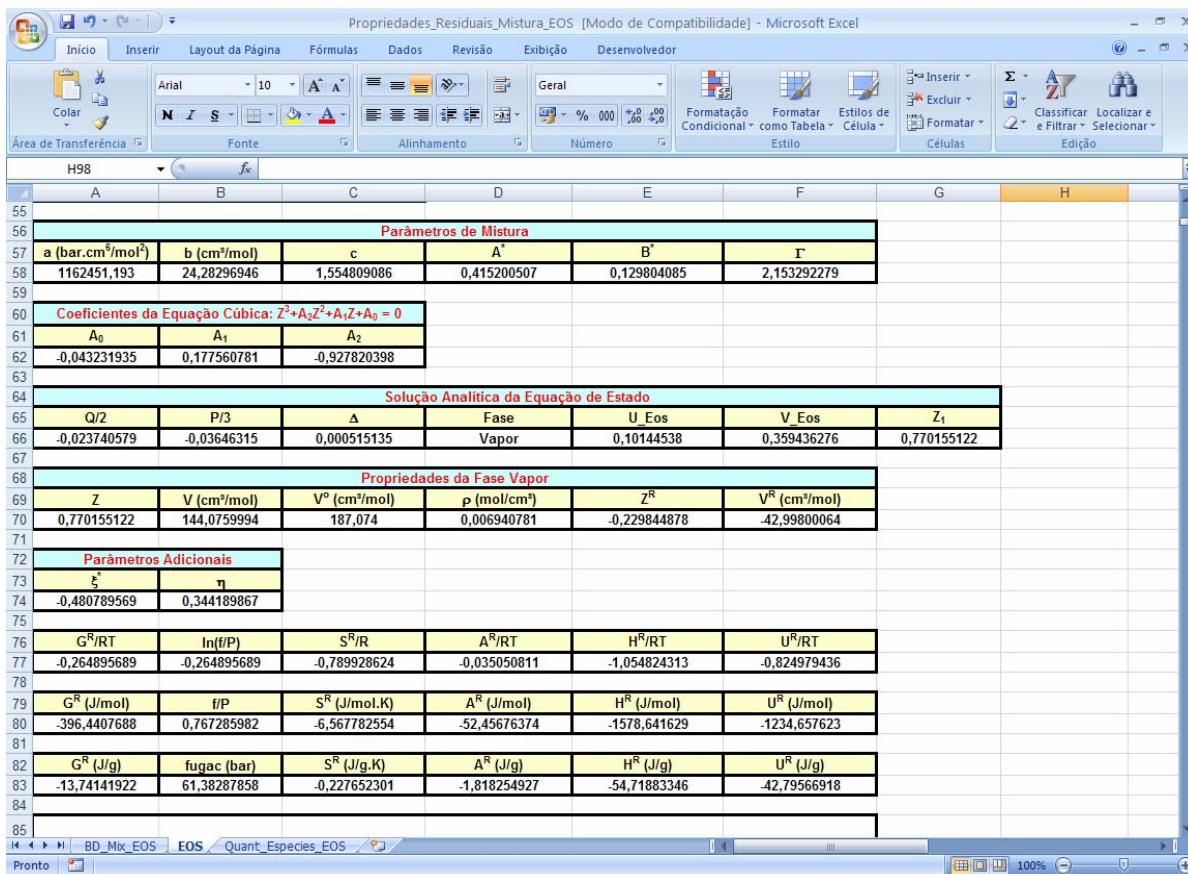


Figura 3 - Planilha Excel com programação em VBA após clicar no botão limpar/executar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eficiência Numérica do Algoritmo

Para validação e verificação da eficiência numérica dos subprogramas desenvolvidos, foram realizadas várias estimativas das propriedades residuais de diversas espécies químicas em vários estados termodinâmicos. Os resultados fornecidos através da planilha foram comparados com os valores reportados na literatura e por Smith et al. (2007). Alguns desses resultados são apresentados nas tabelas. Analisando as estimativas mostradas nas tabelas 5 a 8, verifica-se que os valores obtidos da planilha apresentam excelentes concordâncias quando comparados aos reportados por Smith et al. (2007). As pequenas discordâncias entre os valores são devidos às precisões numéricas e aos diferentes conjuntos de propriedades críticas de cada substância usada na planilha e por Smith et al. (2007).

Tabela 5 – Validação do roteiro de cálculo para o butano a 500 K e 50 bar.

EOS	Z		H ^R (J/mol)		S ^R (J/mol.K)	
	SVNA	Planilha	SVNA	Planilha	SVNA	Planilha
vdW	0,6608	0,6610	-3937,0000	-3935,4787	-5,4240	-5,4207
RK	0,6850	0,6852	-4505,0000	-4502,9856	-6,5460	-6,5424
Wilson		0,7417		-5134,7062		-8,1595
SRK	0,7222	0,7224	-4988,0000	-4821,5112	-7,4130	-7,4082
PR	0,6907	0,6909	-4966,0000	-4985,0455	-7,4260	-7,4214
HK		0,7145		-5079,5100		-7,7623
SW		0,7081		-4962,1554		-7,5290
PT		0,6995		-4939,7368		-7,4174

Tabela 6 – Validação do roteiro de cálculo para o etileno a 300 K e 35 bar.

EOS	Z		H ^R (J/mol)		S ^R (J/mol.K)	
	SVNA	Planilha	SVNA	Planilha	SVNA	Planilha
vdW		0,7857		-1358,8537		-2,9189
RK	0,7710	0,7709	-1764,0000	-1766,8040	-4,1200	-4,1262
Wilson		0,7771		-1950,4719		-4,7780
SRK	0,7740	0,7742	-1857,0000	-1859,8718	-4,4510	-4,4573
PR	0,7520	0,7518	-1917,0000	-1919,6378	-4,4520	-4,4573
HK		0,7635		-2034,1514		-4,9296
SW		0,7697		-1921,5960		-4,6188
PT		0,7648		-1881,1535		-4,4451

Tabela 7 – Validação do roteiro de cálculo para o nitrogênio a 150 K e 50 bar.

EOS	Z		H ^R (J/mol)		S ^R (J/mol.K)	
	SVNA	Planilha	SVNA	Planilha	SVNA	Planilha
vdW		0,6257		-1344,7382		-6,2673
RK	0,6630	0,6619	-1488,0000	-1493,8200	-7,2570	-7,2874
Wilson		0,6926		-1603,5730		-8,2055
SRK	0,6730	0,6727	-1527,0000	-1533,4017	-7,5810	-7,6158
PR	0,6400	0,6388	-1573,0000	-1579,2182	-7,5390	-7,5723
HK		0,6772		-1570,0203		-7,8071
SW		0,6792		-1555,6732		-7,7861
PT		0,6621		-1544,6967		-7,5876

Tabela 8 – Validação do roteiro de cálculo para o octano a 575 K e 15 bar.

EOS	Z		H ^R (J/mol)		S ^R (J/mol.K)	
	SVNA	Planilha	SVNA	Planilha	SVNA	Planilha
vdW		0,7891		-2515,1391		-2,7941
RK	0,7660	0,7656	-3390,0000	-3392,1455	-4,1150	-4,1177
Wilson		0,7689		-4462,9940		-6,0008
SRK	0,7690	0,7683	-4244,0000	-4243,6991	-5,6180	-5,6153
PR	0,7480	0,7475	-4357,0000	-4355,9892	-5,6310	-5,6279
HK		0,7394		-4954,2474		-6,5919
SW		0,7440		-4400,5422		-5,6740
PT		0,7430		-0,9191		-5,6545

Eficiência da Equação Cúbica Generalizada nas Estimativas das Propriedades Residuais

O calor de vaporização é definido como a diferença entre as entalpias das fases vapor e líquido. Matematicamente,

$$\Delta H^{sat} = H^R|^{vapor} - H^R|^{líquido} \quad (4)$$

A Equação (4) foi empregada para verificar a eficiência da equação cúbica generalizada nas estimativas das propriedades de vaporização. Os valores obtidos para o propano usando várias equações de estado estão apresentados nas tabelas 9 a 14.

Os erros relativos das estimativas são calculados por: $E(\%) = 100 \left| \frac{M^{exp} - M^{cal}}{M^{exp}} \right|$, onde M é qualquer propriedade termodinâmica. Os erros relativos para cada equação de estado são:

- Wilson
 - Erro máximo relativo para a pressão = 0,8857
 - Média do erro relativo para a pressão = 0,4306
 - Erro máximo relativo para a entalpia de vaporização = 2,2128
 - Média do erro relativo para a entalpia de vaporização = 1,4679

- Soave-Redlich-Kwong
 - Erro máximo relativo para a pressão = 2,0667
 - Média do erro relativo para a pressão = 1,9219
 - Erro máximo relativo para a entalpia de vaporização = 8,3029
 - Média do erro relativo para a entalpia de vaporização = 2,6118
- Peng-Robinson
 - Erro máximo relativo para a pressão = 1,3429
 - Média do erro relativo para a pressão = 1,0364
 - Erro máximo relativo para a entalpia de vaporização = 7,6044
 - Média do erro relativo para a entalpia de vaporização = 2,0400
- Harmens-Knapp
 - Erro máximo relativo para a pressão = 1,3714
 - Média do erro relativo para a pressão = 1,0074
 - Erro máximo relativo para a entalpia de vaporização = 7,6828
 - Média do erro relativo para a entalpia de vaporização = 2,3097
- Schmidt-Wenzel
 - Erro máximo relativo para a pressão = 1,0857
 - Média do erro relativo para a pressão = 0,6150
 - Erro máximo relativo para a entalpia de vaporização = 4,7650
 - Média do erro relativo para a entalpia de vaporização = 1,2240
- Patel-Teja
 - Erro máximo relativo para a pressão = 1,6000
 - Média do erro relativo para a pressão = 1,5549
 - Erro máximo relativo para a entalpia de vaporização = 8,1201
 - Média do erro relativo para a entalpia de vaporização = 2,2254

Tabela 9 – Resultados para a entalpia de vaporização do propano - Equação de Wilson

T (K)	P^{sat} (bar)			ΔH^{sat} (J/g)		
	Experimental	Calculado	Erro (%)	Experimental	Calculado	Erro (%)
286,90	7,00	6,99	0,1429	355,90	353,50	0,6743
296,30	9,00	8,96	0,4444	340,00	340,82	0,2412
317,42	15,00	14,91	0,6000	297,70	303,69	2,0121
341,71	25,00	25,02	0,0800	231,90	237,00	2,1992
359,61	35,00	35,31	0,8857	153,20	149,81	2,2128

Tabela 10 – Resultados para a entalpia de vaporização do propano - Equação SRK

T (K)	P^{sat} (bar)			ΔH^{sat} (J/g)		
	Experimental	Calculado	Erro (%)	Experimental	Calculado	Erro (%)
286,90	7,00	7,13	1,8571	355,90	359,96	1,1408
296,30	9,00	9,18	2,0000	340,00	343,54	1,0412
317,42	15,00	15,31	2,0667	297,70	299,06	0,4568
341,71	25,00	25,50	2,0000	231,90	226,99	2,1173
359,61	35,00	35,59	1,6857	153,20	140,48	8,3029

Tabela 11 – Resultados para a entalpia de vaporização do propano - Equação PR

T (K)	P^{sat} (bar)			ΔH^{sat} (J/g)		
	Experimental	Calculado	Erro (%)	Experimental	Calculado	Erro (%)
286,90	7,00	7,06	0,8571	355,90	356,81	0,2557
296,30	9,00	9,08	0,8889	340,00	341,15	0,3382
317,42	15,00	15,14	0,9333	297,70	298,28	0,1948
341,71	25,00	25,29	1,1600	231,90	227,71	1,8068
359,61	35,00	35,47	1,3429	153,20	141,55	7,6044

Tabela 12 – Resultados para a entalpia de vaporização do propano – Equação HK

T (K)	P ^{sat} (bar)			ΔH ^{sat} (J/g)		
	Experimental	Calculado	Erro (%)	Experimental	Calculado	Erro (%)
286,90	7,00	7,05	0,7143	355,90	358,83	0,8233
296,30	9,00	9,07	0,7778	340,00	342,76	0,8118
317,42	15,00	15,14	0,9333	297,70	299,09	0,4669
341,71	25,00	25,31	1,2400	231,90	227,81	1,7637
359,61	35,00	35,48	1,3714	153,20	141,43	7,6828

Tabela 13 – Resultados para a entalpia de vaporização do propano – Equação SW

T (K)	P ^{sat} (bar)			ΔH ^{sat} (J/g)		
	Experimental	Calculado	Erro (%)	Experimental	Calculado	Erro (%)
286,90	7,00	7,04	0,5714	355,90	356,39	0,1377
296,30	9,00	9,04	0,4444	340,00	341,26	0,3706
317,42	15,00	15,05	0,3333	297,70	300,17	0,8297
341,71	25,00	25,16	0,6400	231,90	231,86	0,0172
359,61	35,00	35,38	1,0857	153,20	145,90	4,7650

Tabela 14 – Resultados para a entalpia de vaporização do propano - Equação PT

T (K)	P ^{sat} (bar)			ΔH ^{sat} (J/g)		
	Experimental	Calculado	Erro (%)	Experimental	Calculado	Erro (%)
286,90	7,00	7,11	1,5714	355,90	357,23	0,3737
296,30	9,00	9,14	1,5556	340,00	341,32	0,3882
317,42	15,00	15,23	1,5333	297,70	297,90	0,0672
341,71	25,00	25,40	1,6000	231,90	226,85	2,1777
359,61	35,00	35,53	1,5143	153,20	140,76	8,1201

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 9 a 14, verifica-se que:

- o Todas as equações de estado analisadas fornecem boas estimativas da pressão de vapor do propano. Os erros estão dentro da precisão de medidas experimentais. O erro relativo máximo de todas as estimativas é igual a 2,07 % para a equação de Soave-Redlich-Kwong;
- o Todas as equações de estado analisadas fornecem boas estimativas do calor latente de vaporização do propano para temperaturas na faixa de 286,9 a 341,71 K. O erro relativo aumenta à medida que a temperatura se aproxima da crítica. O erro relativo máximo de todas as estimativas é igual a 8,3029 % para a temperatura de 359,61 K.

CONCLUSÃO

A planilha Excel-VBA desenvolvida fornece estimativas das propriedades residuais através da equação cúbica generalizada com confiabilidade e rapidez.

As pequenas diferenças verificadas nos cálculos mostrados ao longo do trabalho são devido às diferenças entre as precisões numéricas, propriedades críticas e propriedades físicas utilizadas pelos autores e a planilha desenvolvida.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão da bolsa PIBIC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, N. A. **Modelagem Matemática da Termodinâmica Química – Equações de Estado**. Documento interno da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2010a.

COSTA, N. A. **Modelagem Matemática da Termodinâmica Química – Propriedades Residuais**. Documento interno da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2010b.

SMITH, J. M; VAN NESS, H, C; ABBOTT, M, M. **Introdução à Engenharia Química**. 7^a Edição, LTC – Livros Técnicos e Científico, 2007.

VARGAFTIK, N. B. **Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases – In Normal and Dissociated States**. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. 1975.