



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

DENISE DOS SANTOS LEAL

AVALIAÇÃO DE EQUAÇÕES DE ESTADO NO CÁLCULO DE
PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE CARBONO
ÚTEIS AO ESTUDO DO SEU ESCOAMENTO.



SALVADOR
2012

DENISE DOS SANTOS LEAL

**AVALIAÇÃO DE EQUAÇÕES DE ESTADO NO CÁLCULO DE
PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE CARBONO ÚTEIS AO ESTUDO DO SEU
ESCOAMENTO.**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientadores: Prof^ª. Karen Valverde Pontes
Prof. Marcelo Embiruçu
Prof^ª. Glória Meyberg Nunes Costa.

Salvador
2012

L435 Leal, Denise dos Santos

Avaliação de equações de estado no cálculo de propriedades do dióxido de carbono úteis ao estudo do seu escoamento / Denise dos Santos Leal. – Salvador, 2012.

278 f.: il. color.

Orientador: Prof^a Karen Valverde Pontes; Prof. Marcelo Embiruçu; Prof^a. Glória Meyberg Nunes Costa.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2012.

1. Análise numérica. 2. Dióxido de Carbono. 3. Termodinâmica. I Pontes, Karen Valverde. II. Embiruçu, Marcelo. III. Costa, Glória Meyberg Nunes. IV. Universidade Federal da Bahia. V. Título.

CDD: 541.36

"AVALIAÇÃO DE EQUAÇÕES DE ESTADO NO CÁLCULO DE PROPRIEDADES DO
DIÓXIDO DE CARBONO ÚTEIS AO ESTUDO DO SEU ESCOAMENTO".

DENISE DOS SANTOS LEAL

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof.^a Dr.^a Karen Valverde Pontes Karen Pontes
Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil-2008.

Prof. Dr. Marcelo Embiruçu Marcelo Embiruçu
Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil-1998.

Prof. Dr. Emerson Andrade Sales Emerson Andrade Sales
Doutor em Doctorat Ex Sciences pelo Université Paris Diderot, França-1996.

Prof.^a Dr. Lucienne Lobato Romanielo Lucienne L. Romanielo
Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil-1999.

Salvador, BA - BRASIL
Dezembro/2012

Conforme resolução do Programa, o conjunto de orientadores teve a representação de 1 (um) único voto no parecer final da banca examinadora.

Dedico este trabalho à
minha amada e querida filha
Fernanda Leal Sena Contreiras
e ao meu companheiro
Luís Fernando Sena Contreiras Filho.

Agradecimentos

De maneira muito singela, quero agradecer as pessoas que me auxiliaram no aprendizado que resultou neste trabalho.

Primeiramente, agradeço a Deus, pela minha vida, pela oportunidade e pela força que me foi dada para desenvolver este projeto de dissertação.

Agradeço em especial a minha filha, Fernanda Leal, pela compreensão. Ao meu esposo, Luís Fernando, que sempre me incentivou e compreendeu, principalmente nas horas de maior desânimo e dificuldade.

Agradeço ao meu querido avô e amigo Fernando Álvaro pelo carinho, apoio e atenção.

Agradeço a minha mãe Olindina Leal pelo amor, incentivo e pelo apoio nesta trajetória.

Aos meus orientadores, Karen Pontes, Marcelo Embiruçu e Gloria Costa, pela oportunidade, pelos seus ensinamentos e por me auxiliarem no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço em especial a Karen Pontes pela incansável orientação, confiança, estímulo e prontidão no auxílio, o que, com certeza, levarei como exemplo.

Agradeço a aluna Rafaela Vaz pelas suas contribuições e pelos esclarecimentos na parte da modelagem computacional deste trabalho.

Agradeço pelos valorosos ensinamentos e por contribuírem de forma significativa para minha formação.

Aos colegas do Programa de Engenharia Industrial (PEI), por todo apoio, convívio e amizade.

Aos professores que contribuíram com suas críticas e sugestões a este trabalho: Yuri Guerrieri, Silvio Melo, Rosana Fialho e Emerson Sales.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

Aos funcionários da secretaria do Programa de Engenharia Industrial e do departamento de Engenharia Química da UFBA (DEQ), em especial a Ricardo Aragão, pelo convívio e incentivo durante o mestrado.

Por fim, agradeço aos meus amigos, em especial a Liliana Pacheco, que mesmo não ligados a este trabalho foram grandes incentivadores nesta trajetória.

Não é justo nem humano exigir do homem tanto no trabalho a ponto de fazer, pelo excesso de fadiga, embrutecer o espírito e enfraquecer seu corpo. A atividade do homem, restrita como sua natureza, tem limites que não se pode ultrapassar.

Papa Leão XIII, 1891

Resumo

O objetivo desta dissertação é avaliar a qualidade de modelos termodinâmicos na descrição de propriedades do CO₂ (dióxido de carbono) puro relevantes em várias aplicações como, por exemplo, no escoamento em tubulações industriais. Neste caso, a presença de válvulas e mudanças na seção do tubo causam distúrbios ao escoamento, introduzindo perdas localizadas geradas por quedas de pressão, além de provocarem mudanças significativas nas propriedades do gás. Se submetido a um processo de estrangulamento durante o escoamento compressível, ocorre o efeito conhecido como expansão Joule-Thomson, que acarreta uma variação de temperatura no fluido. Por estes motivos, nestes fenômenos, é fundamental conhecer o comportamento de variáveis de estado, tais como temperatura, pressão e propriedades termodinâmicas correlatas, úteis para a descrição dos vários processos. Um monitoramento também importante em aplicações de escoamento é o cálculo da velocidade sônica. Apesar da existência de inúmeras equações de estado na literatura, específicas ou não para CO₂, não existe uma comparação abrangente em relação ao desempenho na descrição de diversas propriedades. Neste escopo, este trabalho compara o desempenho de cinco equações de estado para definir a mais adequada para determinar algumas propriedades do CO₂ para aplicação em processos de escoamento, incluindo, em alguns casos, as fases líquida e gasosa e a condição supercrítica. As equações de estado são avaliadas quanto à previsão de volume molar, temperatura final de estrangulamento, temperatura de inversão e velocidade sônica. Estes cálculos são imprescindíveis para avaliar a variação de temperatura, a curva de inversão, os calores específicos isobárico e isocórico e a velocidade sônica do fluido com a queda de pressão que ocorre durante a expansão do gás após passar por um dispositivo de estrangulamento, como uma válvula parcialmente aberta, ou ao longo do escoamento, em decorrência da perda de carga.

Dentro deste escopo, as equações de estado Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, Sterner-Pitzer, Huang e Bender modificada por Ghazouani (BMG) foram testadas e comparadas com dados experimentais da literatura. Os resultados indicaram que a equação de estado Huang representa mais precisamente o comportamento termodinâmico do volume molar nas condições de baixas pressões, enquanto a equação de estado Peng-Robinson apresenta-se mais adequada nas fases líquida e gasosa e nas condições supercríticas. Logo, de maneira geral, a equação Peng-Robinson é a mais indicada para o estudo do volume molar do CO₂. Observou-se também que a temperatura final de estrangulamento foi muito bem representada pela equação de estado Peng-Robinson e a curva de inversão foi melhor descrita pela equação de estado Huang. Porém, a equação de Peng-Robinson também apresentou resultados satisfatórios da curva de inversão, que consiste em um teste rigoroso para equação de estado. Já a velocidade sônica apresentou resultados qualitativamente satisfatórios para todas as equações de estado. Logo, a equação indicada neste trabalho para estudo do escoamento com CO₂ em tubulações industriais é a equação de estado Peng-Robinson, pela sua simplicidade funcional e pelo seu poder de cálculo. Para estudo da velocidade sônica nenhuma equação de estado é indicada.

Palavras-chave: Dióxido de carbono, equações de estado, propriedades termodinâmicas, modelagem termodinâmica escoamento.

Abstract

The objective of this dissertation is to evaluate the quality of thermodynamic models in describing the thermodynamic properties of pure CO₂, relevant in various applications such as in flowing and industrial pipings. In this case, the presence of valves and the pipe section changes cause disturbances to flow, by introducing losses generated by localized pressure drop, as well as causing significant changes in the properties of gas. If the compressible fluid is subjected to a throttling process, the effect known as Joule-Thomson expansion causes a temperature change in the fluid. Therefore, it is essential to understand the behavior of state variables such as temperature, pressure and related thermodynamic properties, useful for describing these various flow processes. Another important property to monitor in flowing is the sonic velocity. Despite the existence of numerous equations of state in the literature, specific or not for CO₂, a comprehensive study comparing several equations of state and describing several properties still lacks in literature. In this scope, this paper compares the performance of five state equations to define the most appropriate to determine the properties of CO₂ for application in flow processes, including, in some cases, liquid and gaseous phases and supercritical conditions. The equations of state are used for predicting the molar volume, the final temperature of strangulation, the inversion temperature and the sonic velocity. These calculations are essential to evaluate the change in reversal temperature curve, isochoric and isobaric specific heat and sonic velocity of the gas with the pressure drop that occurs during expansion of gas after passing through a throttling device, such as a valve partially open, or along the flow, due to the head loss.

For this purpose, the equations of state of Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, Sterner-Pitzer, Huang and Bender modified by Ghazouani (BMG) were tested and compared with experimental data from literature. The results indicated that the Huang equation of state represented more accurately the behavior of the molar volume at low pressure. The Peng-Robinson equation of state shows to be more suitable in the liquid and gas phases and in supercritical conditions. It was also observed that the temperature of strangulation was well represented by the Peng-Robinson equation and reversal curve was well described by Huang and Peng-Robinson. As an overall conclusion, the Peng-Robinson equation of state is recommended to study the CO₂ flow in industrial piping due to its functional simplicity and calculation powerful. When approaching the sonic velocity, equation of state isn't recommended.

Key words: Carbon dioxide, equations of state, thermodynamic properties, pipe flow.

Lista de Figuras

Figura II.1 - Diagrama de fases pressão versus temperatura para substância pura P_c , pressão crítica; T_c , temperatura crítica. (SMITH e VAN NESS, 2000).	15
Figura II.2 - Diagrama ρP de uma substância pura na condição reduzida. (ALVES, 2006).	22
Figura II.3 - Diagrama de blocos do algoritmo utilizado para o cálculo do volume molar.	43
Figura II.4 - Volume molar obtido pelas EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang a diferentes pressões (1bar, 5bar, 10 bar e 20 bar).	49
Figura II.5 - Volume molar obtido pelas EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang a diferentes pressões (40bar, 60bar, 80 bar e 100 bar).	50
Figura II.6 - Volume molar calculado pelas EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang a diferentes pressões (200bar, 300bar, 400 bar e 500 bar).	51
Figura II.7 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE Huang e PR a baixas pressões (1bar, 5bar, 10 bar e 20 bar).	52
Figura II.8 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE Huang e PR a moderadas pressões (40bar, 60bar, 80 bar e 100 bar).	52
Figura II.9 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's Huang e PR a altas pressões (200bar, 300bar, 400 bar e 500 bar).	53
Figura II.10 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's PR e SP a altas pressões (200bar, 300bar, 400 bar e 500 bar).	54
Figura II.11 Volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang para as isotermas 233K, 360K e 523K (BRACHTHUSER <i>et al.</i> , 1993).	57
Figura II.12 - Volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang para as isotermas 260 K, 280K, 300K e 330K (KLIMECK <i>et al.</i> , 2001).	60
Figura II.13 - Volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang para as isotermas 360 K, 390 K, 430K e 470K (KLIMECK <i>et al.</i> , 2001).	61
Figura II.14 - Distribuição das EDE's estudadas para as regiões de líquido, vapor, de equilíbrio líquido-vapor e região supercrítica de acordo com o diagrama $p \times v$	62
Figura II.15 - Distribuição das EDE's estudadas por faixas de temperatura e pressão de acordo com o diagrama de fases para o CO ₂ puro.	63
Figura III.1 - Representação do comportamento do fluido ao passar por uma restrição (RODRIGUES, 2011).	78

Figura III.2 - Perfil da pressão do fluido na entrada e na saída da válvula (RODRIGUES, 2011).....	78
Figura III.3 - Comportamento da velocidade (V) e da pressão (P) durante o estrangulamento (RODRIGUES, 2011).	79
Figura III.4 - Representação do experimento de Joule (FISHBANE <i>et al.</i> , 1993).....	80
Figura III.5 - Representação da relação entre as propriedades no estado do gás residual e ideal em uma expansão adiabática e reversível.	88
Figura III.6 Temperatura final de estrangulamento calculada pelas EDE's PR, SRK, BMG, Huang e SP para uma queda de 50 atm	100
Figura III.7 - Temperatura final de estrangulamento calculada pelas EDE's PR, SRK, BMG, Huang e SP para uma queda de 100 atm.	101
Figura III.8 - Temperatura final de estrangulamento calculada pelas EDE's PR, SRK, BMG, Huang e SP para uma queda de 150 atm.	102
Figura III.9 - Distribuição das EDE's estudadas por faixas de temperatura e pressão..	103
Figura IV.1 - Representação da Curva de Inversão.....	113
Figura IV.2 - Representação da curva de inversão Joule-Thomson do oxigênio com algumas linhas isentálpicas (HENDRICKS, 1972).	114
Figura IV.3 - Representação da curva de inversão de fluidos puros. (FISHBANE <i>et al.</i> , 1993).....	115
Figura IV.4 - Representação do mapeamento das EDE cúbicas SRK e PR.....	123
Figura IV.5 - Representação do mapeamento das EDE's multiparamétricas SP e Huang	124
Figura IV.6 - Curva de inversão do CO ₂ relatada na literatura e calculada pela EDE cúbica PR e SRK.	126
Figura IV.7 - Curva de inversão do CO ₂ relatada na literatura e calculada pela EDE multiparamétrica BMG, Huang e SP.....	126
Figura IV.8 - Distribuição das EDE's estudadas para as regiões de líquido, vapor, de equilíbrio líquido-vapor e região supercrítica de acordo com o diagrama $p \times v$	129
Figura IV.9 – Distribuição das EDE's estudadas por faixas de temperatura e pressão.	130
Figura V.1 - Propagação da onda de som em escoamento compressível. (a) onda se propagando com observador estacionário, (b) volume de controle com observador caminhando junto com a onda de velocidade c . (SALEMI, 2007).....	135
Figura V.2 - Velocidade sônica calculada pelas EDE's PR e SRK utilizando as abordagens de Elizondo e Maddox (1989) e Kabelac (1998) em função da pressão nas isotermas 301 K, 304 K, 306 K e 311 K (HERGET, 1940).	162

Figura V.3 - Erro relativo da velocidade sônica calculada pelas EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang em função da pressão para as isothermas 300 K (HODGE, 1937), 301 K, 303 K e 304 K (HERGET, 1940).....	165
Figura V.4 - Erro relativo obtido da velocidade sônica calculada pelas EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang em função da pressão para as isothermas 305 K, 306 K, 308 K e 311 K (HERGET, 1940).....	167

Lista de Tabelas

Tabela II.1 - Propriedades físicas do CO ₂ puro na CNTP (PITANGA, 2011).....	13
Tabela II.2 - Propriedades do CO ₂ puro no ponto crítico (SMITH e VAN NESS, 2007)	14
Tabela II.3 - Comparação das propriedades físicas do CO ₂ supercrítico, gasoso e líquido (CASTRO <i>et al.</i> , 1994 <i>apud</i> PIMENTA, 2005).....	16
Tabela II.4 - Aplicações de variáveis calculadas por meio de equação de estado (LACERDA <i>et al.</i> , 2000).....	18
Tabela II.5 - Parâmetros de cada EDE cúbica pertencentes à EDE generalizada.	25
Tabela II.6 - Parâmetros da EDE BMG para o CO ₂ (GHAZOUANI <i>et al.</i> , 2005).	28
Tabela II.7 - Constantes C_i usadas na EDE Huang <i>et al.</i> (1985).....	30
Tabela II.8 - Coeficientes utilizados na EDE SP para o CO ₂ (STERNER e PITZER, 1994)	31
Tabela II.9 - Equações de estado selecionadas neste trabalho (SMITH e VAN NESS, 2000).....	32
Tabela II.10 - EDE's desenvolvidas e utilizadas em aplicações com o CO ₂ Puro (SPAN e WAGNER, 1996).	35
Tabela II.11 - Pesquisadores que utilizaram EDE's em sistemas com o CO ₂ Puro.....	39
Tabela II.12 – Fontes de dados experimentais de volume molar do CO ₂ puro disponíveis na literatura (KLIMECK <i>et al.</i> , 2001)	40
Tabela II.13 – Comparação do volume molar obtido pelos métodos da Secante (S) e Newton-Rapson (NR) para a EDE SP.	44
Tabela II.14 - Dados experimentais de CO ₂ utilizados neste trabalho	45
Tabela II.15 - Erro relativo médio obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos no Perry (1997).....	47
Tabela II.16 - Erro padrão obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos no Perry (1997).	48
Tabela II.17 – Erro relativo médio obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Brachthuser <i>et al.</i> (1993).....	55
Tabela II.18 - Erro padrão obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Brachthuser <i>et al.</i> (1993).	56
Tabela II.19 - Erro relativo médio obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Klimeck <i>et al.</i> (1993).....	58

Tabela II.20 - Erro padrão obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Klimeck <i>et al.</i> (1993).	58
Tabela II.A.1 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a pressão 1-5 atm (PERRY, 1997).	65
Tabela II.A.2 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a pressão 10-20 atm (PERRY, 1997).	66
Tabela II.A.3 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a pressão 40-60 atm (PERRY, 1997).	67
Tabela II.A.4 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a pressão 80-100 atm (PERRY, 1997).	68
Tabela II.A.5 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a pressão 200-300 atm (PERRY, 1997).	69
Tabela II.A.6 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a pressão 400-500 atm (PERRY, 1997).	70
Tabela II.A.7 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais disponíveis em Brachthuser <i>et al.</i> (1993).	71
Tabela II.A.8 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a isoterma 240 K-300K (KLIMECK <i>et al.</i> , 2001).	72
Tabela II.A.9 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a isoterma 313 K-330K (KLIMECK <i>et al.</i> , 2001).	73
Tabela II.A.10 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a isoterma 340 K-390K (KLIMECK <i>et al.</i> , 2001).	74
Tabela II.A.11 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a isoterma 430 K-470K (KLIMECK <i>et al.</i> , 2001).	75
Tabela III.1 - Derivada do fator de compressibilidade em função da temperatura para a volume constante para as EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang.	91

Tabela III.2 - Expressão da entalpia residual para as EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang	93
Tabela III.3 - Expressão da integral do volume (cúbica) e da densidade (multiparamétrica) para as EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang	94
Tabela III.4 - Expressão final da entalpia residual para todas as EDE's investigadas	95
Tabela III.5 - Erro relativo médio obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Price (1956).	98
Tabela III.6 - Erro padrão obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Price (1956).....	99
Tabela III.A.1 - Erro relativo da temperatura de saída de estrangulamento calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para o $\Delta P=50$ atm (PRICE, 1956).	106
Tabela III.A.2 - Erro relativo da temperatura de saída de estrangulamento calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para o $\Delta P=100$ atm (PRICE, 1956).	107
Tabela III.A.3 - Erro relativo da temperatura de saída de estrangulamento calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para o $\Delta P=150$ atm (PRICE, 1956).	108
Tabela IV.1 – Derivada do fator de compressibilidade em função do volume a temperatura constante para as EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang.	118
Tabela IV.2 – Derivada do fator de compressibilidade em função da temperatura para as EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang.....	119
Tabela IV.3 – Expressão da curva de inversão para as EDE's SRK, PR, BMG e Huang	120
Tabela IV.4 – Expressão da curva de inversão para a EDE SP.....	121
Tabela IV.5 - Dados experimentais de curva de inversão para o CO ₂	122
Tabela IV.6 - Erro relativo (%) da máxima pressão de inversão obtida pelas EDE's...127	
Tabela IV.7 - Erro relativo médio e padrão obtidos pelas EDE's em relação aos dados experimentais da curva de inversão (BEHZAD <i>et al.</i> , 2004).....	128
Tabela V.1 - Referências bibliográficas para cálculo da velocidade sônica de fluidos pela abordagem utilizada por Elizondo e Maddox (1989).	149
Tabela V.2 - Expressões da velocidade sônica pela abordagem apresentada por Kabelac (1998) para as EDE's SRK, PR e BMG.	150
Tabela V.3 - Expressões da velocidade sônica pela abordagem apresentada por Kabelac (1998) para as EDE's SP e Huang.....	152
Tabela V.4 - Expressões da velocidade sônica pela abordagem apresentada por Elizondo e Maddox (1989) para as EDE's SRK, PR, BMG, SP e Huang.....	154

Tabela V.5 - Expressões do calor específico isocórico real para as EDE's SRK, PR, BMG e SP.....	155
Tabela V.6 - Expressão do calor específico isocórico real para a EDE Huang.....	156
Tabela V.7 - Expressões do calor específico isobárico real para as EDE's SRK, PR, BMG e SP.....	157
Tabela V.8 - Expressão do calor específico isobárico real para a EDE Huang.....	159
Tabela V.9 - Erro relativo médio obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Hodge (1937) e Herget (1940).	163
Tabela V.10 - Erro padrão obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Hodge (1937) e Herget (1940).....	164
Tabela A.1 - Parâmetros específicos das EDE's cúbicas (SANDLER, 1999)	192
Tabela D.1 - Conversão de unidades inglesas de volume e de capacidade, para unidades SI. (SMITH e VAN NESS, 2000).	250
Tabela D.2 - Conversão de unidades inglesas de massa, para unidades SI.....	250
Tabela D.3 - Conversão de unidades inglesas ou usuais de pressão, para unidades SI. (Smith e Van Ness, 2000).	251
Tabela D.4 - Conversão de unidades inglesas de trabalho, energia, calor, para unidades SI. (SMITH e VAN NESS, 2000).	251
Tabela D.5 - Conversão de unidades inglesas de velocidade, para SI (SMITH e VAN NESS, 2000).	252
Tabela D.6 - Valores de Constante Universal dos Gases	252
Tabela D.7 - Resumo dos Fatores de Conversão Utilizados (SMITH e VAN NESS, 2000).	253

Lista de Abreviaturas e Siglas

BMG	Bender modificada por Ghazouani
BWR	Benedict-Webb-Rubin
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
$C_{30}H_{50}$	Fórmula do escaleno
CO_2	Dióxido de carbono
ΔEP	Variação de energia potencial
ΔEC	Variação de energia cinética
EDE	Equação de estado
EDE's	Equações de estado
EDEC	Equação de estado cúbica
Eq.	Equação
FC	Fator de correção para m/s
Fig.	Figura
Figs	Figuras
H_2	Hidrogênio
He	Gás Hélio
IML	Equação de Iwai–Margerum–Lu
MATLAB	Matrix Laboratory
MMM	Mohsen Nia-Moddaress- Mansoori
MPa	Unidade de pressão-Megapascal
MPR	Equação de estado modificada por Peng–Robinson
MPT	Modificada Patel–Teja
MRK	Modificada Redlich–Kwong
MSRK1	Soave-Redlich-Kwong modificada por Mathias
MSRK2	Soave-Redlich-Kwong modificada por Schwartzentruber e Henr
NM	Nasrifar-Moshfeghian
PEI	Programa de pós-graduação em engenharia Industrial
PVT	Pressão-temperatura-volume

RK	Redlich-Kwong
RK-TCC	Redlich-Kwong modificada por Twu-Coon-Cunningham
SI	Sistema Internacional de medidas
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TB	Equação de Trebble–Bishnoi
UFBA	Universidade Federal da Bahia
WG	Wang-Gmehling

Lista de Símbolos

a	Parâmetro relacionado às forças de atração entre as moléculas
abs	valor absoluto
ac	Termo de atração da equação de estado no estado crítico
$a(T)$	Dependência funcional com a temperatura
a_i	Coefficientes experimentais usados na equação de estado
atm	Pressão atmosférica
b	Parâmetro repulsivo da equação de estado: co-volume
B	Parâmetro da equação de estado Bender
bar	Unidade de pressão
b_i	Parâmetros usados por Huang <i>et al.</i> (1985) na equação de estado
A e B	Parâmetros específicos da equação polinomial para a equação de estado cúbica explícita em termos apenas Z.
c	Velocidade sônica (m/s)
cal	unidade de energia-caloria
C	Parâmetro da equação de estado Bender
c_i	Coefficientes experimentais usados na equação de estado
°C	Grau Celsius
C_p	Calor específico à pressão constante
C_p^0	Calor específico isobárico do gás ideal
C_v	Calor específico a volume constante
C_v^0	Calor específico isocórico do gás ideal
dx	Representa, genericamente, a derivada da variável x .
D	Parâmetro da equação de estado Bender
E	Parâmetro da equação de estado Bender
f	coeficiente de fugacidade
F	Parâmetro da equação de estado Bender
g	Unidade de massa-grama
gmol	Unidade de quantidade de matéria
G	Parâmetro da equação de estado Bender

h	Unidade de tempo-hora
h	Entalpia
h'	Entalpia residual
H	Parâmetro da equação de estado Bender
i_{\max}	Número máximo de interação
J	Unidade de energia-Joule
JL	Ji-Lemp
km	Unidade de comprimento-Kilometro
K	Unidade de Temperatura- grau Kelvin
kg	Unidade de massa-quilograma
kJ	Unidade de energia-Kilojoule
$kmol$	Unidade de quantidade de matéria-quilomol
kPa	Unidade de pressão
l	Unidade de volume-litro
m	É uma função do fator acêntrico
m	Unidade de comprimento-metro
m^3	Unidade de volume-metro ³
M	Número de Mach
M^{id}	Propriedade do gás no estado ideal
M^e	Propriedade do gás no estado real
$\Delta M'$	Varição de uma propriedade residual
mol	Unidade de quantidade de matéria
n	Número de mols
N	Unidade de força-Newton
N_A	Constante de Avogadro
p	Pressão
pc	Pressão crítica
Pc	Ponto crítico
p_1	Pressão antes do estrangulamento
p_2	Pressão depois do estrangulamento
Pa	Unidade de pressão-Pascal
PM	Peso molar
Pr	Pressão reduzida

P_r^{Sat}	Pressão de saturação reduzida
P_t	Ponto Triplo
Q	Quantidade de calor
R	Constante universal dos gases
s	entropia
s	Unidade de tempo-segundo
SC-CO ₂	Dióxido de carbono supercrítico
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_i	Temperatura de inversão
T_r	Temperatura reduzida
tol	Tolerância
T_1	Temperatura antes do estrangulamento
T_2	Temperatura depois do estrangulamento
u e w	Constantes da equação de estado generalizada
U	Energia interna
v	Volume molar (cm ³ /mol)
V	Velocidade de escoamento
v_{calc}	volume calculado
vdW	van der Waals
v_{exp}	volume experimental
W	Trabalho
$\frac{dx}{dy}$	Representa de forma genérica a primeira derivada da variável x em relação a variável y .
Z	Fator de Compressibilidade
Z_c	Fator de Compressibilidade crítico

Símbolos Gregos

ε	erro
ω	Fator acêntrico de Pitzer
Δ	Delta
ρ	densidade (g/cm^3)
ρ'	densidade residual
ρ_c	densidade crítica
ρ_r	densidade reduzida
∞	Infinito
μ_{JT}	Coefficiente Joule–Thomson
$\overline{\mu}_{JT}$	Coefficiente Joule–Thomson médio
α, β e γ	Parâmetros específicos da equação polinomial para a equação de estado cúbicas explícita em termos apenas Z .
$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$	Por definição, representa de forma genérica, a taxa de variação da variável x com a variável y à z constante.
$\left(\frac{\partial^2 x}{\partial y^2}\right)_z$	Representa de forma genérica, a segunda derivada da variável x em relação a variável y à z constante.

Sumário

I Introdução	1
I. 1 Introdução	2
I. 2 Aplicações com o Dióxido de Carbono	2
I. 3 Objetivo da Dissertação	5
I. 4 Estrutura da Dissertação	8
II Volume Molar do Dióxido de Carbono Puro	10
II. 1 Introdução	11
II. 2 Processo de Fabricação do Dióxido de Carbono Puro	12
II. 2.1 Propriedades Físicas do CO ₂ Puro	12
II. 3 Modelagem de Sistemas Utilizando Equações de Estado.....	17
II. 3.1 Equação de Estado (EDE).....	18
II. 4 Equações de Estado Utilizadas em Sistemas com o CO ₂ Puro.....	33
II. 5 Metodologia	41
II. 6 Resultados e Discussão	46
II. 7 Conclusões	64
II. A Erro Relativo Percentual do Volume Molar do CO ₂ Puro	65
III Expansão Joule-Thomson e Temperatura Final de Estrangulamento do Dióxido de Carbono Puro.....	76
III. 1 Introdução.....	77
III. 2 Expansão Joule-Thomson.....	77
III. 3 Revisão da Literatura.....	82
III. 4 Expressões para o Cálculo do Coeficiente Joule-Thomson a partir de Equações de Estado	85
III. 4.1 Temperatura Final de Estrangulamento Utilizando Propriedade Residual	87

III. 4.1.1 Expressões da Entalpia Residual para cada EDE Utilizadas no Cálculo da Temperatura Final de Estrangulamento do CO ₂ Puro	90
III. 5 Metodologia.....	96
III. 6 Resultados e Discussão.....	97
III. 7 Conclusões.....	104
III. A Erro Relativo Percentual da Temperatura de Saída de Estrangulamento do CO ₂ Puro.....	106
IV Curva de Inversão Joule-Thomson do Dióxido de Carbono Puro	109
IV. 1 Introdução.....	110
IV. 2 Estudo do Sinal do μ_{JT} e o Conceito da Curva de Inversão.....	110
IV. 3 Cálculo da Curva de Inversão a partir do Conhecimento da Relação PVT.	116
IV. 3.1 Expressões da Curva de Inversão para cada EDE.....	117
IV. 4 Metodologia	121
IV. 5 Resultados e Discussão	124
IV. 6 Conclusões	130
V Velocidade Sônica do Dióxido de Carbono Puro.....	132
V. 1 Introdução.....	133
V. 2 Velocidade Sônica em Escoamento Compressível.....	133
V. 2.1 Escoamento Isentrópico de um Gás e o Número de Mach.....	136
V. 3 Revisão da Literatura.....	138
V. 4 Abordagens para Cálculo da Velocidade Sônica.....	145
V. 4.1 Abordagem Apresentada por Kabelac (1998).	146
V. 4.2 Abordagem Apresentada por Elizondo e Maddox (1989)	147
V. 4.3 Expressões da Velocidade Sônica para as EDE's Estudadas.	149
V. 5 Metodologia.....	161
V. 6 Resultados e Discussão.....	162
V. 7 Conclusões.....	169

VI Considerações Finais.....	170
VI. 1 Conclusões Gerais	171
VI. 2 Sugestões para Trabalhos Futuros	173
Referências Bibliográficas	174
Apêndice A - Método de Resolução de Equação Cúbica de estado: Método de Halley.....	188
A. 1 Introdução	189
A. 2 Determinação dos Parâmetros da Equação de Estado Cúbica.....	189
A. 3 Seleção das Raízes da Equação de Estado Cúbica.	192
A. 4 Conclusões.....	195
Apêndice B - Expressões para o Cálculo da Temperatura de Estrangulamento...196	
B.1 Introdução	197
B. 2 Dedução da Expressão da Temperatura Final de Estrangulamento do Fluido.	197
B. 3 Cálculo da Temperatura Final de Estrangulamento Utilizando Propriedade Residual	200
B.4 Conclusões.	213
Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Cálculo desta variável a partir de Equações de Estado...214	
C. 1 Introdução	215
C. 2 Dedução da Expressão da Velocidade Sônica Pela Abordagem Utilizada por Kabelac (1998)....	215
C. 3 Dedução da Expressão da Velocidade Sônica pela Abordagem Utilizada por Elizondo e Maddox (1989).....	223
C. 4 Expressão da Velocidade Sônica para as Equações de Estado Cúbicas Estudadas.	225
C. 5 Expressão da Velocidade Sônica para as Equações de Estado Multiparamétricas Estudadas.....	231
C. 6 Conclusões.....	248

Apêndice D - Unidades e Fatores de Conversão de Diversas Grandezas para o Sistema Internacional de Medidas	249
---	------------

Capítulo I – Introdução

I.1 Introdução

O dióxido de carbono (CO_2) é um fluido muito utilizado na indústria química e petroquímica. O interesse na utilização deste fluido tem evoluído ao longo dos tempos (ARAÚJO, 2001; LIMA *et al.*, 2005; GOLOMB, 2004 *apud* RAVAGNANI, 2007; SASAKI *et al.*, 2008; CORREIA, 2008; BOZORGMEHR e HUSSAINDOKHT, 2009; BONASSA, 2010), pois, devido ao aumento da competitividade no ramo industrial, fez-se necessária a busca de alternativas para a obtenção de produtos e de processos de alta qualidade, associada a um baixo custo operacional e alta produtividade. O dióxido de carbono pode ser empregado em um processo químico e, em seguida, retornar para o meio ambiente, trazendo melhorias para o processo industrial.

Outra vantagem associada ao uso do CO_2 em processos industriais é que, além de ser um fluido naturalmente abundante, não é inflamável, comparativamente a outros fluidos. Por isto, a sua utilização tem representado uma vantagem significativa de segurança e gerado melhorias em processos industriais; reduzindo os impactos ambientais, além da obtenção de produtos de maior qualidade, quando comparado com os solventes convencionais, devido a diminuição dos riscos de incêndio, com eficiência e baixo custo (BECKMAN, 2004). Por este motivo, pesquisadores vêm buscando continuamente o desenvolvimento de novas tecnologias para aplicação do CO_2 na indústria.

Na indústria química, petroquímica e na indústria do petróleo diversas propriedades são utilizadas constantemente na descrição de diversos processos. Devido à dificuldade de se obter experimentalmente as variáveis de interesse industrial, faz-se necessário o uso de uma equação de estado.

Logo, uma alternativa comumente utilizada para o monitoramento das variáveis de interesse em processos químicos é a utilização de equações de estado. Por isto, o objetivo deste trabalho é comparar a qualidade da previsão de equações de estado em relação à descrição de propriedades do CO_2 puro, o que é relevante em diversas aplicações como, por exemplo, no escoamento em tubulações industriais.

I.2 Aplicações com o Dióxido de Carbono

Baseado nos conceitos da sustentabilidade (que visa minimizar os impactos ambientais preservando o meio ambiente, o ecossistema e as gerações futuras), o dióxido de carbono é tido como um solvente sustentável, principalmente devido a suas

características de não-toxicidade, não-inflamabilidade e completa ausência de odor, ao contrário da maioria dos solventes industriais, que são tóxicos e, além de prejudicarem a saúde, também causam problemas ambientais. Por isso, um dos objetivos da sustentabilidade é eliminar o uso de substâncias como acetona, pentano, clorometano, clorofórmio e tricloroetileno. Se em um determinado processo o uso de solventes for absolutamente necessário, deve-se optar pelos menos tóxicos, como o dióxido de carbono e o acetato de etila (BONASSA, 2010).

A utilização do dióxido de carbono supercrítico em processos químicos tem se tornado uma alternativa atraente devido às suas propriedades bastante favoráveis, como elevada densidade, baixa viscosidade, baixa tensão superficial, alta difusividade e alto poder de solvatação. Estas características favorecem a extração e a transferência de massa e provocam melhorias nos resultados dos processos químicos, quando comparados com o uso de solventes líquidos (CORREIA, 2008).

Kiran e Yeo (2005) afirmaram que o interesse em CO₂ supercrítico tem aumentado significativamente nas últimas décadas como alternativa de solvente ou antisolvente (ARAÚJO, 2001; DEREVICH e SHINDYAPKIN, 2003; SASAKI *et al.*, 2008; BOZORGMEHR e HUSSAINDOKHT, 2009) para a separação em processos clássicos, tais como extração, micronização, fracionamento, adsorção, cromatografia e cristalização, e como meio reacional em processos de polimerização.

A extração supercrítica permite a operação em temperaturas mais baixas do que os processos de extração convencionais. Isso evita a degradação do produto final, facilita a separação entre o soluto e o solvente e fornece produtos isentos de solventes e outros componentes indesejáveis arrastados pelo solvente, de forma a se obter um produto de maior pureza (PIMENTA, 2005).

Como meio reacional em processos de polimerização ou despolimerização, a baixa solubilidade entre o polímero e o CO₂ supercrítico favorece a separação completa de solvente/polímero com a redução da pressão.

Além de fluido supercrítico, o dióxido de carbono também é muito utilizado nas formas sólida (gelo seco), líquida e gasosa em diversas aplicações industriais, tais como: extintores de incêndio, soldagem e produção de compostos químicos, inclusive fertilizantes, borrachas vulcanizadas, espumas de poliuretano e outros (GOLOMB, 2004 *apud* RAVAGNANI, 2007).

Na indústria de alimentos, o CO₂ vem sendo utilizado em processos de carbonatação de bebidas e em processos de refrigeração. Neste último, o dióxido de carbono é muito utilizado como fluido de refrigeração em frigoríficos para o transporte de cargas congeladas e resfriadas, através da sublimação do sólido de dióxido de carbono que possui o nome genérico de “gelo seco”. Vale ressaltar que a condição criogênica (fenômenos ocorridos a temperaturas muito baixas) é tão importante para o processo de refrigeração quanto a condição crítica é para o processo de extração supercrítica (LIMA *et al.*, 2005).

Na indústria de petróleo, a utilização do dióxido de carbono nos métodos de recuperação terciária mostra-se promissora. Neste caso, o CO₂ vem sendo utilizado como meio de extração de petróleo nos métodos especiais de recuperação adicional de óleo. Estudos recentes (PASSOS, 2002; CORREIA, 2008) do potencial de recuperação de petróleo por métodos especiais têm concluído que o deslocamento miscível com o gás carbônico é um dos métodos mais eficazes, pois a injeção de CO₂ nos reservatórios, além de favorecer o deslocamento de quantidades significantes tanto de óleo quanto de água, dá origem a um reservatório com uma capacidade elevada de armazenamento de CO₂ após a retirada do óleo. Durante esta operação, parte do CO₂ injetado fica retido nos reservatórios por um período que pode superar 1000 anos, diminuindo significativamente a disposição desse gás na atmosfera (CORREIA, 2008).

Vale lembrar que estas aplicações com o CO₂ são importantes pois a concentração dos gases que causam o efeito estufa na atmosfera terrestre vem aumentando rapidamente nas últimas décadas. Dentre esses gases, o principal é o CO₂, sendo, portanto, o maior alvo de medidas de redução. Visando atender ao Protocolo de Kyoto, que estipula medidas técnicas e gerenciais de redução das emissões de CO₂ para a atmosfera, muitas indústrias vêm aplicando o sequestro geológico do dióxido de carbono (SASAKI *et al.*, 2008). Neste caso, o CO₂ presente em refinarias, plataformas e termoelétricas é separado dos demais componentes, capturado, transportado e armazenado em reservatórios geológicos subterrâneos (LIMA *et al.*, 2009), auxiliando assim o planeta a atenuar os resultados do efeito estufa (LOTZ *et al.*, 2008).

Neste trabalho, o estudo do escoamento de dióxido de carbono em tubulações industriais terá especial atenção pois o CO₂ é normalmente transportado através de gasodutos sobre grandes áreas geográficas. O transporte através de gasodutos é o método preferido por ser o mais simples e o mais econômico, quando se trata do

transporte de grande quantidade de CO₂. Atualmente, existem 3100 km de tubulações de CO₂ no mundo com capacidade para 44,7 megatoneladas de dióxido de carbono por ano (IPCC, 2005). Por este motivo, é imprescindível o cálculo de variáveis relevantes ao estudo do escoamento em tubulações industriais, como a pressão, a temperatura, o volume e a velocidade sônica, discutidas a seguir.

A utilização em larga escala de CO₂ tem necessitado uma análise mais cuidadosa dos atuais métodos de cálculo de propriedades termodinâmicas, como entalpia, entropia, energia interna, volume, temperatura, densidade, pressão, calor específico e outras propriedades envolvidas nos mais variados processos, como os citados anteriormente. O conhecimento de tais propriedades termodinâmicas é importante para um grande número de aplicações na engenharia, tanto do ponto de vista de operação, quanto do ponto de vista de projeto. Do ponto de vista de operação, as propriedades termodinâmicas são importantes, dentre outras aplicações, para cálculos de perda de carga, balanços de energia, cálculos de variações de temperatura e pressão em uma válvula, cálculos de equilíbrio de fases, cálculos de pressão de vapor, *flash* e monitoramento de processos de expansão ao longo do escoamento de fluidos em tubulações industriais. Do ponto de vista de projeto, o cálculo das propriedades é útil para o dimensionamento de equipamentos industriais, como compressores, trocadores de calor, turbinas, válvulas e placas de orifício.

I.3 Objetivos da Dissertação

Uma alternativa para a obtenção de propriedades como as citadas acima é a utilização de equações de estado. Em virtude da diversidade de equações de estado disponíveis na literatura, as mais relatadas em estudos com o CO₂ foram escolhidas a fim de investigar propriedades úteis a diversas aplicações, principalmente ao escoamento. Neste escopo, o principal objetivo desta dissertação é investigar diferentes modelos termodinâmicos em relação à qualidade da descrição de propriedades do CO₂ na fase líquida e gasosa, na condição de equilíbrio líquido-vapor e nas condições supercríticas. Para tanto, os objetivos específicos são:

- Calcular o volume molar para verificar qual a equação de estado mais adequada para estudo da compressibilidade do CO₂ na fase líquida e nas condições subcrítica e supercrítica;

- Calcular a temperatura final de estrangulamento a partir de diferentes equações de estado. Verificar qual a equação mais adequada para estudo do efeito Joule-Thomson;
- Calcular a pressão de inversão e obter a curva de inversão a partir de diferentes equações de estado, verificando as mais adequadas;
- Calcular a velocidade sônica a partir de diferentes equações de estado a fim de verificar se o comportamento da densidade com a variação da pressão nas condições à jusante da tubulação será favorável ou não ao escoamento em tubos e verificar qual a equação de estado é a mais adequada para estudar esta variável.

Esta dissertação é peculiar no que tange ao estudo de propriedades pertinentes ao escoamento do CO₂ em tubulações industriais. Neste caso, existe uma linha tênue entre os fenômenos existentes na mecânica dos fluidos e na termodinâmica. Logo, este trabalho avalia propriedades importantes para a compreensão de fenômenos de escoamento na mecânica dos fluidos, utilizando equações de estado. Para tanto, a validade das equações de estado cúbicas Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976) e multiparamétricas Sterner-Pitzer (STERNER e PITZER, 1994), Bender modificada por Ghazouani (GHAZOUANI *et al.*, 2005) e Huang (HUANG *et al.*, 1985) foram avaliadas utilizando simulação computacional. Para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos pelas simulações, os diferentes modelos termodinâmicos foram validados com dados experimentais da literatura em uma ampla faixa de temperatura e pressão. Neste contexto, este trabalho apresenta um caráter teórico-experimental, pois busca se aproximar o máximo possível, através da simulação computacional, dos dados experimentais disponíveis na literatura.

Ao longo do escoamento podem ocorrer variações de área na tubulação, atrito do fluido com a superfície do tubo e transferência de calor que podem proporcionar alterações relevantes na pressão, na temperatura, na velocidade e na massa específica do fluido (FOX e MCDONALD, 2001). Estas variáveis podem ser monitoradas em um escoamento compressível por meio da temperatura final de estrangulamento, da curva de inversão e da velocidade sônica.

O cálculo da temperatura final de estrangulamento é imprescindível, pois um gás sofre expansão após passar por uma restrição, originando uma temperatura final que pode ser maior ou menor do que o valor inicial, dependendo da natureza do gás, do

valor da temperatura antes da obstrução, da queda de pressão e da natureza do escoamento. Logo, o cálculo da temperatura final de estrangulamento com a queda de pressão, à entalpia constante, é utilizado para observar se ocorreu o efeito de resfriamento ou aquecimento do fluido na expansão Joule-Thomson. A curva de inversão é utilizada para observar o lugar geométrico em que o fluido sofrerá um efeito de resfriamento ou aquecimento, após passar por uma obstrução numa certa faixa de pressão. A partir da curva de inversão é possível obter uma representação acurada da temperatura máxima de inversão do fluido a uma dada pressão. Portanto, nesta dissertação a temperatura do fluido é avaliada com o objetivo de observar se ocorreu o resfriamento ou o aquecimento do fluido após passar por um dispositivo de estrangulamento. Além disso, a máxima pressão de inversão do fluido e as regiões de aquecimento e de resfriamento serão avaliadas por meio da curva de inversão Joule-Thomson.

O cálculo da velocidade sônica pode ser utilizado para localizar obstruções em linhas de gases e também monitorar a máxima capacidade de escoamento em termos de vazão em uma linha. Muitos autores (HOUNH, 1988; DUNSKUS, 1969; WHITING e ACKERBERG, 1978; ELIZONDO e MADDOX, 1989) utilizaram a velocidade sônica para estudar as vibrações apresentadas durante o escoamento de gases a altas pressões e a altas velocidades em compressores, e também para investigar vazamentos em tubulações industriais. Nesta dissertação a velocidade sônica foi adicionalmente calculada com o objetivo de verificar se a variação da pressão à jusante da tubulação é favorável, ou não, ao escoamento utilizando diferentes equações de estado. Para tanto, comparou-se duas abordagens de cálculo relatadas na literatura para esta variável, a fim de testar a consistência matemática das mesmas. Por outro lado, testou-se a qualidade da descrição de diferentes equações de estado em relação ao cálculo da velocidade sônica.

Portanto, em processos de escoamento, o cálculo destas variáveis (volume molar, densidade, temperatura de saída de estrangulamento, pressão de inversão e velocidade sônica) é imprescindível para avaliar o comportamento do fluido com a queda de pressão que ocorre durante a expansão do gás após passar por um dispositivo de estrangulamento, como uma válvula parcialmente aberta, ou ao longo do escoamento em tubos.

I.4 Estrutura da Dissertação

Para abordar o tema proposto, este trabalho encontra-se dividido em capítulos organizados de acordo com as propriedades estudadas. Além deste capítulo introdutório, esta dissertação está estruturada em mais cinco capítulos principais, uma seção de referências bibliográficas e quatro apêndices complementares.

O Capítulo II é dedicado ao estudo do comportamento do volume molar (v) do dióxido de carbono puro. Uma parte deste capítulo apresenta uma revisão exaustiva sobre equações de estado, sua evolução e aplicações. A outra parte deste capítulo apresenta informações importantes sobre o dióxido de carbono, a definição das equações de estado utilizadas neste trabalho e a importância do volume molar ao estudo de processos, como o de escoamento.

O Capítulo III apresenta a importância de calcular a temperatura final de estrangulamento do fluido após passar por uma restrição no que se denomina expansão Joule-Thomson. Neste contexto, é feita uma revisão da literatura das principais aplicações desta variável no estudo da expansão de um gás sob determinadas condições de temperatura e pressão. Vale ressaltar que neste capítulo não é calculado o coeficiente Joule-Thomson e sim a temperatura final de estrangulamento do CO₂ a partir da entalpia residual. A importância desta alternativa está explicitada neste Capítulo III.

O Capítulo IV apresenta a importância dada ao cálculo da pressão de inversão a partir de equações de estado. Esta pressão é utilizada para traçar a curva de inversão Joule-Thomson do dióxido de carbono. A curva de inversão representa o lugar geométrico no qual o coeficiente Joule-Thomson é nulo e as condições nas quais o fluido sofre o efeito de resfriamento e de aquecimento durante a expansão do gás CO₂.

O Capítulo V apresenta uma revisão da literatura sobre aplicações que utilizam a velocidade sônica e sobre as diferentes abordagens de cálculo desta variável. Apresenta também conceitos importantes para a compreensão da velocidade sônica nos fenômenos de escoamento compressível, ressaltando a sua importância no estudo do comportamento do CO₂ quando submetido a uma variação de pressão durante o escoamento no interior de uma tubulação industrial. São apresentados ainda os modelos termodinâmicos utilizados para descrever esta variável, utilizando cada equação de estado, e posteriormente os desempenhos destes modelos na descrição da velocidade sônica são discutidos e comparados.

Este trabalho se encerra no Capítulo VI com a apresentação das considerações finais e sugestões para o desenvolvimento de estudos posteriores.

Posteriormente, são apresentadas as Referências Bibliográficas e quatro Apêndices. O Apêndice A detalha o método numérico utilizado na resolução das equações de estado cúbicas. O Apêndice B apresenta as expressões úteis ao cálculo da temperatura de estrangulamento. O Apêndice C mostra as expressões utilizadas no cálculo da velocidade sônica e apresenta a dedução das equações utilizadas no cálculo da velocidade sônica a partir de equação de estado. Por fim, o Apêndice D apresenta as unidades utilizadas nesta dissertação e os fatores de conversão de diversas grandezas para o Sistema Internacional de Medidas-SI.

Capítulo II – Volume Molar do Dióxido de Carbono Puro

II.1 Introdução

Este capítulo tem por objetivo descrever o comportamento do volume molar do dióxido de carbono (CO_2) puro utilizando equações de estado (EDE's) para aplicação em processos de escoamento com o CO_2 . Para determinação dos balanços de massa, energia e momento que caracterizam o escoamento, é fundamental conhecer o comportamento de certas variáveis como entalpia, temperatura e energia interna, por exemplo, bem como de propriedades como densidade, coeficiente Joule-Thomson e velocidade sônica. A aplicação das EDE's não se limita a processos de escoamento, mas é igualmente importante para o dimensionamento e a operação de trocadores de calor, evaporadores, colunas de destilação, compressores, válvulas e turbinas, por exemplo. As EDE's relacionam propriedades facilmente mensuráveis, como pressão e temperatura, com outras variáveis de estado de interesse. A partir do volume molar, por exemplo, é possível obter com eficiência variáveis intensivas, como energia interna molar e entalpia molar, a partir das quais podem ser calculadas propriedades como o coeficiente Joule-Thomson e a velocidade sônica, que são úteis ao estudo do escoamento em tubos.

O volume molar é uma função da temperatura e da pressão, descrita por uma relação matemática conhecida como equação de estado (EDE). A partir de uma EDE é possível obter também a predição do comportamento Pressão-Temperatura-Volume (PVT) de fluidos puros e de misturas para os quais não há disponibilidade de dados experimentais.

Este capítulo apresenta as EDE's utilizadas neste trabalho e comentários sobre as suas limitações no cálculo da propriedade volume molar do CO_2 puro. Na seção II.2 são apresentados os processos de obtenção do CO_2 e as propriedades do dióxido de carbono nas fases líquida e gasosa, região de equilíbrio líquido-vapor e na condição supercrítica. A seção II.3 apresenta a importância do uso de EDE, algumas de suas aplicações, e são definidas as equações que foram utilizadas neste trabalho. Na seção II.4 é feita uma revisão da literatura sobre modelagem termodinâmica do dióxido de carbono puro. Na seção II.5 são apresentados os resultados obtidos neste trabalho a partir de simulação computacional. Por fim, este capítulo se encerra com a seção II.6 onde é apresentada uma breve conclusão deste capítulo.

II.2 Processo de Obtenção do Dióxido de Carbono Puro

O dióxido de carbono puro desprende-se, naturalmente, de algumas fontes de águas minerais e da queima de qualquer material combustível, como óleos combustíveis, carvão, gás natural, casca de coco, cavacos de madeira, e outros. No processo de queima com ar, além do CO_2 , os gases de combustão apresentam vapor d'água, oxigênio, nitrogênio, monóxido de carbono e compostos de enxofre, quando presentes na matéria-prima. Atualmente, este é um dos grandes problemas da sociedade moderna em função da queima de combustíveis fósseis em excesso, que aumenta a sua concentração na atmosfera, intensificando o aquecimento global.

Para a comercialização, o CO_2 tem de ser separado dos outros gases, purificado, comprimido e liquefeito. Pitanga (2008) *apud* Filho (2011) afirma que o gás carbônico é também obtido a partir de uma grande variedade de processos onde ele é subproduto, tais como: forno de cal, subproduto da síntese de amônia, da fermentação para a produção de cerveja e álcool, de gases de altos fornos da indústria, subproduto da produção de hidrogênio petroquímico, biogás, poços de gás carbônico e da produção de óxido de etileno. Em alguns destes processos, como na fermentação e na produção de amônia, o gás carbônico tem purezas elevada, bastando a sua purificação, compressão e liquefação. A pureza do gás carbônico está diretamente relacionada à pureza da fonte. Alguns dos equipamentos utilizados na purificação do CO_2 são torres de carvão ativado e/ou peneiras moleculares, secadores com sílica gel ou alumina e colunas de destilação. Após a compressão (a cerca de 20 bar), o gás carbônico é liquefeito através da troca térmica com fluidos refrigerantes, como, por exemplo, amônia ou freon, seguindo para os tanques de estocagem, de onde é distribuído para os clientes nas fases líquida e gasosa (PITANGA, 2008 *apud* FILHO, 2011).

II.2.1 Propriedades Físicas do CO_2 Puro

Na Condição Normais de Temperatura e Pressão (CNTP), o CO_2 é um gás inerte, inodoro e excetuando a sua forma sólida, é incolor, não-inflamável, não-tóxico e mais denso do que o ar. A Tabela II.1 resume algumas propriedades físicas do dióxido de carbono na CNTP.

Tabela II.1 - Propriedades físicas do CO₂ puro na CNTP (PITANGA, 2011)

Dióxido de Carbono	
Fórmula molecular	CO ₂
Peso molecular	44,01 g/mol/g
Densidade em relação ao ar 0 °C e 1 atm	1,529
Massa específica do gás a 0 °C e 1 atm	1,977 kg/m ³
Volume específico do gás a 0 °C e 1 atm	0,506 m ³ /kg
Massa específica do líquido a 0 °C e 1 atm	1034 kg/m ³
Massa específica do sólido saturado a 1 atm	1562 kg/m ³
Ponto triplo	-56,6°C e 5,12 atm
Ponto crítico	31,6°C e 73,7 atm
Temperatura de sublimação	-78,5 °C
Calor específico a pressão constante	0,111 kcal/kg
Calor específico a volume constante	0,083 kcal/kg
Calor latente de sublimação a 1 atm	136,4 kcal/kg
Calor específico médio a pressão constante (1 atm, -50 a 20 °C)	0,19 kcal/kg·°C
Viscosidade do gás a 21 °C e 1 atm	0,015 cp
Viscosidade do líquido a 21 °C e 1 atm	0,14 cp

O ponto crítico de um fluido é caracterizado pela término da coexistência de suas fases nos estados líquido e vapor, sendo definido por um pressão crítica (P_c) e por uma temperatura crítica (T_c), acima das quais a substância não se comporta como um gás ou como um líquido, mas possui propriedades de ambos (SAVAGE *et al.*, 1995 *apud* PIMENTA, 2005). A temperatura e a pressão no ponto crítico do dióxido de carbono foram determinadas por muitos pesquisadores. Span e Wagner (1996) afirmam que os valores de temperatura crítica encontrados na literatura apresentam uma pequena diferença de um pesquisador para outro. Neste trabalho, os parâmetros críticos do dióxido de carbono escolhido foram os mesmos adotados por Duschek *et al.* (1990) que testou os dados de temperatura e pressão crítica disponíveis para o dióxido de carbono. A Tabela II.2 apresenta os valores das propriedades físicas do CO₂ puro no ponto crítico que foram utilizados nesta dissertação.

Tabela II.2 - Propriedades do CO₂ puro no ponto crítico (SMITH E VAN NESS, 2007)

Temperatura (K)	$T_c = (304,1282 \pm 0,015)$
Pressão (atm)	$P_c = (73,773 \pm 0,0030)$
Fator de Compressibilidade	$Z_c = 0,274$
Fator acêntrico	$\omega = 0,224$
Densidade (kg/m³)	$\rho_c = (467,6 \pm 0,6)$

A temperatura e a pressão críticas de uma substância particular limitam geometricamente uma região conhecida como região supercrítica. Quando um fluido está localizado acima do ponto de temperatura e pressão críticas este é então chamado de fluido supercrítico e é caracterizado como a forma da substância na qual os estados líquido e gasoso são indistinguíveis. Sob a curva de pressão de vapor, o aumento da temperatura exigirá que a pressão também seja aumentada para que a fase líquida e vapor coexistam. Este aumento leva ao decréscimo na diferença entre a densidade nas fases líquida e gasosa. Para uma dada pressão e temperatura, na qual a densidade do líquido e do gás são idênticas, as duas fases são indistinguíveis. Tem-se então, um fluido denso denominado de fluido supercrítico (PIMENTA, 2005). Nesta condição, o fluido é mais denso do que no estado gasoso e possui características e propriedades bastante diferentes daquelas existentes a pressão e temperatura menores do que aquelas do ponto crítico.

O diagrama de fases mostrado na Figura II.1 permite uma melhor visualização da região supercrítica de uma substância pura.

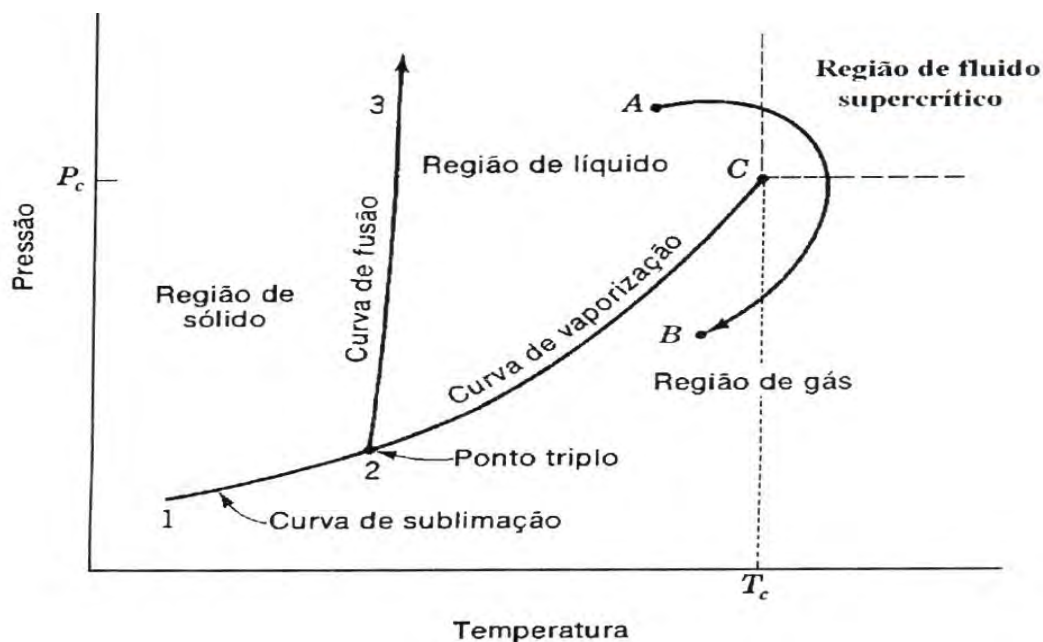


Figura II.1 - Diagrama de fases pressão *versus* temperatura para substância pura. P_c , pressão crítica; T_c , temperatura crítica (SMITH e VAN NESS, 2007).

Uma fase é geralmente considerada líquida se puder ser vaporizada com a redução da pressão a uma temperatura constante. Analogamente, uma fase é gás se puder ser condensada pela redução da temperatura a pressão constante. Vale ressaltar que acima do ponto de temperatura e pressão críticas (região de fluido) nenhum destes processos pode ser realizado. A região de gás é dividida em duas partes, abaixo da temperatura crítica o mesmo pode ser condensado tanto por compressão a temperatura constante quanto por resfriamento a pressão constante, sendo então chamado vapor; um gás localizado em uma região acima da temperatura crítica e da pressão crítica é considerado um fluido supercrítico (SMITH E VAN NESS, 2007; PIMENTA, 2005). Os fluidos supercríticos são caracterizados por elevada densidade, baixa viscosidade e alta difusividade, conforme mostra a Tabela II.3.

Tabela II.3 - Comparação das propriedades físicas do CO₂ supercrítico, gasoso e líquido
(CASTRO *et al.*, 1994 *apud* PIMENTA, 2005)

Estado do fluido	Densidade (g/cm³)	Viscosidade (g/cm·s)	Difusividade (cm²/s)
Gases (temp. ambiente)	$6,10^{-4} - 2,10^{-3}$	$10^{-4} - 3,10^{-3}$	0,1 – 0,4
CO ₂ supercrítico	0,2 – 0,5	$10^{-4} - 3,10^{-4}$	$7,10^{-4}$
Líquidos (temp. ambiente)	0,6 – 1,6	$2,10^{-3} - 3,10^{-2}$	$2,10^{-6} - 2,10^{-5}$

Nenhuma substância é um fluido supercrítico, mas pode ser levada ao estado supercrítico pelo uso de calor e pressão até superar o seu ponto crítico. A densidade do fluido supercrítico determina o seu poder de solubilização, e, diferentemente dos líquidos, pode ser ajustada por uma pequena variação de pressão ou da temperatura. Na vizinhança do ponto crítico uma pequena elevação de pressão aumenta a densidade do solvente. Quanto mais denso for o solvente maior o seu poder de solubilização. Este efeito diminui à medida que o estado do fluido se distancia dos valores no ponto crítico, por isso o poder de solvatação de um fluido supercrítico pode ser controlado mais facilmente do que o de um solvente líquido (PIMENTA, 2002; SMITH e VAN NESS, 2007).

Outra vantagem da aplicação de fluidos supercríticos é a elevada taxa de transferência de massa do soluto no fluido, causada pela maior difusividade, menor viscosidade e menor tensão superficial em relação ao solvente líquido, o que faz dos fluidos supercríticos um meio de processamento adequado para técnicas de extração e separação (PIMENTA, 2002; SMITH e VAN NESS, 2007).

Portanto, propriedades relacionadas à capacidade de solubilização, como a densidade de um fluido supercrítico, aproximam-se daquelas típicas de um líquido, enquanto que propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como a difusividade e a viscosidade, alcançam valores típicos de um gás. Sabe-se que os líquidos são excelentes solventes, mas de difusão lenta e alta viscosidade. Os gases, por sua vez, são péssimos solventes, mas se difundem com extrema facilidade e são pouco viscosos.

A utilização de fluidos supercríticos conquistou posições expressivas em diversos setores das indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas, de alimentos e de polímeros, entre outras. Há um grande número de compostos que podem ser utilizados como fluidos supercríticos. No entanto, o CO₂ é o mais utilizado na indústria, por ser

atóxico, não inflamável, disponível em alta pureza com relativamente baixo custo, reciclável e fácil de ser removido do produto. O CO₂ supercrítico é considerado um bom solvente, tanto para a extração de compostos apolares, tais como hidrocarbonetos, quanto para compostos de polaridade moderada, como alcoóis, ésteres, aldeídos e cetonas, devido ao seu grande momento quadrupolar. Essas características fazem o dióxido de carbono adequado para a extração de compostos termossensíveis (pois a pressão crítica do CO₂ é muito baixa), voláteis e apolares, pois, entre outras vantagens, evita a degradação desses compostos, originando produtos de maior qualidade (SHIVONEN *et al.*, 1999; SILVA, 2004; ARAÚJO E MEIRELES, 2000; MONTEIRO *et al.*, 1999; FRANÇA e MEIRELES, 1998).

No desenvolvimento de processos de separação e fracionamento de compostos na indústria, têm-se aplicado muitas tecnologias, como cristalização, filtração, destilação e extração sólido-líquido, considerados processos convencionais. Essas técnicas têm sido substituídas pela extração com fluidos supercríticos.

Estudos feitos por Azevedo *et al.* (2008) mostram que, desde o desenvolvimento do processo de remoção de cafeína do café, a modelagem termodinâmica na extração de produtos naturais com CO₂ supercrítico tem recebido bastante atenção. Há na literatura uma diversidade de exemplos de extração de substâncias oleosas de diferentes matérias-primas com CO₂, tais como sementes de canola (LEE *et al.*, 1986 *apud* GUEDES, 2003), casca e semente desidratada de bacuri (MONTEIRO *et al.*, 1997 *apud* GUEDES, 2003), óleo essencial de gengibre (MONTEIRO *et al.*, 1999), polpa de tucumã (FRANÇA e MEIRELES, 1998; GUEDES, 2003), óleo essencial de carqueja (SILVA, 2004), ω -3 (SOUZA *et al.*, 2002), entre outros.

II.3 Modelagem de Sistemas Utilizando Equações de Estado

Por meio da modelagem termodinâmica pode-se representar, através de uma EDE, o comportamento de propriedades como entalpia (h), entropia (s), volume molar (v), calor específico isobárico (c_p), e outras propriedades termodinâmicas correlatas, úteis para a descrição de vários processos, como o processo de escoamento. Neste caso é importante avaliar o comportamento de variáveis como o coeficiente Joule–Thomson (μ_{JT}), a velocidade sônica (c) e determinar a curva de inversão ($\mu_{JT} = 0$) para

caracterização do escoamento. A Tabela II.4 mostra as aplicações de algumas destas variáveis que podem ser calculadas utilizando EDE, de onde se conclui que é imprescindível conhecê-las para estudar o escoamento de fluidos como o CO₂.

Tabela II.4 - Aplicações de variáveis calculadas por meio de equação de estado
(LACERDA *et al.*, 2000)

Variáveis Termodinâmicas	Aplicações
Volume molar	Cálculos da perda de carga de um gás, cálculos de pressão de vapor e densidade de substância pura, dimensionamento de válvulas e placas de orifício, cálculo de equilíbrio de fases.
Entalpia residual	Balanco de energia em processos de escoamento, cálculo de variações de temperatura e pressão em uma válvula.
Energia interna	Balanco de energia, cálculo da quantidade de calor e trabalho necessários a um processo industrial.
Entropia residual	Dimensionamento de compressores e turbinas.
Coefficiente Joule-Thomson e temperatura de estrangulamento	Cálculo de variações de temperatura e pressão em uma válvula, cálculo da perda de carga em tubulações, cálculo de equilíbrio de fases.
Velocidade sônica	Cálculo de variações de pressão e densidade do fluido escoando no interior de tubos, determinação da máxima vazão permitida no tubo para que o escoamento seja favorecido.

II. 3.1 Equações de Estado (EDE)

Por meio da regra das fases observa-se que o estado de um gás puro depende de duas das variáveis de estado intensivas independentes (SMITH e VAN NESS, 2007). Quando três destas variáveis de estado (usualmente pressão, temperatura e volume molar) estão relacionadas tem-se uma EDE. Logo, uma EDE representa a expressão matemática que define a relação entre as propriedades pressão, temperatura e volume molar de um fluido. A partir de uma EDE é possível obter informações para qualquer

uma das três grandezas PVT como função das outras duas, como, por exemplo, numa expressão do tipo $v=f(T, p)$.

A primeira EDE foi deduzida a partir da teoria cinética dos gases. Segundo a teoria cinética molecular, um gás ideal é composto por um grande número de partículas, que são tão pequenas que a soma de seus volumes individuais é desprezível se comparada com o volume do recipiente que contém o gás. Em um recipiente fechado as moléculas de um gás estão em movimento retilíneo constante, rápido e ao acaso, de modo que as moléculas colidem, frequentemente, umas com as outras e com as paredes do recipiente onde estão contidas, sem perda de energia nas colisões (QUAGLIANO e VALLARINO, 1979). Exceto durante as colisões, as moléculas de um gás ideal são completamente independentes entre si, ou seja, não há força de atração ou repulsão entre as mesmas.

Das EDE's que são úteis para determinar o comportamento PVT de um sistema, a que possui um menor grau de complexidade é a equação dos gases ideais que fornece um modelo mais simples para analisar o comportamento PVT de um gás:

$$p \cdot v = R \cdot T, \quad \text{II.1}$$

onde T é a temperatura, v é o volume molar, p é a pressão e R é a constante universal dos gases. Esta equação é consistente com as leis de Boyle e Charles e é aplicável apenas para gases. Esta equação tem como idéia subliminar a consideração de que cada molécula é um ponto (ou seja, as moléculas não ocupam volume). Além disso, considera-se a inexistência de forças de interação moleculares (LACERDA *et al.*, 2000).

O modelo do gás ideal é um modelo de fluido útil, pois é descrito por uma equação simples que é freqüentemente aplicável como uma aproximação do comportamento de gases reais. Em cálculos de engenharia, gases a pressões até poucas atmosferas são frequentemente considerados ideais (SMITH e VAN NESS, 2007).

Muitos gases se desviam da idealidade em virtude do volume que o mesmo ocupa e das interações intermoleculares que exercem. Quando um gás se desvia da idealidade, a soma dos volumes das moléculas individuais não pode ser desprezada em relação ao volume total ocupado pelo gás, pois existem forças de interação atrativas e repulsivas que contribuem para alterações no estado do mesmo. As forças repulsivas contribuem para expansão do gás e as forças atrativas contribuem para a sua

compressão. Deste modo, as forças de atração e repulsão influenciam nos valores das variáveis pressão e volume (QUAGLIANO e VALLARINO, 1979).

Uma explicação simples e muito satisfatória para os desvios observados em gases reais em relação ao comportamento calculado dos gases ideais foi observada por Diderik van der Waals em 1873 (VAN DER WAALS, 1873). Este cientista alemão examinou criticamente os postulados da teoria cinética molecular e reconheceu que alguns destes postulados teriam de ser modificados para responder com exatidão ao comportamento dos gases reais. Então, em sua tese de doutorado, ele propôs ajustes para a equação dos gases ideais e desenvolveu a primeira EDE não ideal, conhecida como equação de van der Waals (vdW), que foi a primeira equação capaz de representar o equilíbrio de fases líquido-vapor (SANDLER, 1999). A sua expressão é dada por:

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a_c}{R \cdot T \cdot v}, \quad \text{II.2}$$

onde,

$$a_c = \frac{27 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{64 \cdot pc}, \quad \text{II.3}$$

$$b = \frac{R \cdot T_c}{8 \cdot pc}, \quad \text{II.4}$$

onde T_c é a temperatura crítica, pc é a pressão crítica e Z é o fator de compressibilidade, definido por:

$$Z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T}; \quad \text{II.5}$$

O parâmetro a_c está relacionado às forças de atração entre as moléculas e b é o co-volume, ou seja, o volume ocupado pelas moléculas de gás e, portanto, não disponível para o movimento das mesmas.

A EDE de vdW apresenta-se mais adequada na representação de dados PVT, originando valores calculados mais precisos e realistas do que os resultados obtidos

utilizando a equação dos gases ideais. Porém, a EDE de vdW não representa com precisão a curva de saturação e o volume de líquidos (SANDLER, 1999).

Dos muitos modelos desenvolvidos desde 1873 com a equação de vdW apenas em 1949 surgiu um modelo capaz de descrever alguns sistemas usando CO₂ em estado supercrítico de forma satisfatória. Este modelo é o de Redlich-Kwong, RK (REDLICH e KWONG, 1949), que ainda é utilizado, muitas vezes, em estudos comparativos com modelos mais recentes. Esta EDE, assim como as descritas a seguir podem ser originadas da EDE cúbica generalizada que é dada por (SMITH e VAN NESS, 2007; SANDLER, 1999):

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + u \cdot b \cdot v + w \cdot b^2}, \quad \text{II.6}$$

A EDE cúbica generalizada também pode ser escrita em termos do fator de compressibilidade, multiplicando-se ambos os lados da Eq. II.6 por v / RT . Desta forma, fica dada por (SANDLER, 1999):

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a(T) \cdot v}{R \cdot T \cdot (v^2 + u \cdot b \cdot v + w \cdot b^2)}, \quad \text{II.7}$$

onde o termo $a(T)$ é uma dependência funcional com a temperatura e está relacionado às forças de atração entre as moléculas, e b é o co-volume, ou seja, o volume ocupado por todos os mols de moléculas. Observa-se na Eq. II.6 e na Eq. II.7 a inclusão de uma dependência diferente com o volume no termo atrativo, u e w , que são constantes específicas de cada variação da equação, não sendo função da temperatura.

Vale salientar que o gás ideal pode ser visto como um caso particular da equação cúbica generalizada pois, quando $a = b = u = w = \alpha = 0$, a equação cúbica se reduz à lei do gás ideal (SANDLER, 1999).

Existem várias aproximações que podem ser usadas para determinar os parâmetros a e b destas equações. Os parâmetros de uma EDE cúbica podem ser avaliados por um ajuste aos dados PVT disponíveis (estimando os parâmetros para minimizar os erros de predição do modelo) ou por ajuste ao ponto crítico. Estimativas aproximadas são normalmente efetuadas a partir das constantes críticas P_c e T_c em

EDE's cúbicas, de modo a satisfazer as condições no ponto crítico. A isoterma crítica de uma curva de pressão contra volume apresenta um ponto de inflexão no ponto crítico, como mostra a Figura II.2. Nesta figura, ρ_r é a massa específica reduzida, P_c é o ponto crítico, T_r é a temperatura reduzida e P_r é a pressão reduzida.

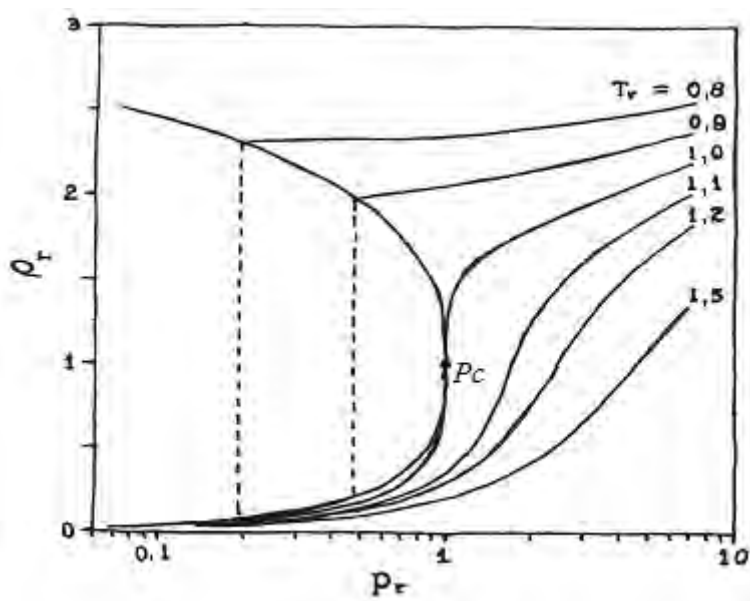


Figura II.2 - Diagrama ρP de uma substância pura na condição reduzida (ALVES, 2006).

Matematicamente, as condições no ponto de inflexão podem ser expressas por: (SMITH e VAN NESS, 2007; SANDLER, 1999; ALVES, 2006):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,Cr} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T,Cr} = 0, \quad \text{II.8}$$

onde o subscrito Cr indica o ponto crítico. Diferenciando a Eq. II.6 obtém-se expressões para ambas as derivadas, que podem ser igualadas a zero para $p=p_c$, $T=T_c$ e $v=v_c$. A EDE pode ser escrita para as condições críticas.

A equação RK, que mantém o termo original de esfera-rígida da EDE vdW com a inclusão do parâmetro de atração a que apresenta uma função de temperatura em sua forma, é dada por (SMITH e VAN NESS, 2007; SANDLER, 1999):

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{R \cdot T^{0.5} \cdot (v+b)}, \quad \text{II.9}$$

Para substâncias puras, os parâmetros $a = a_c \cdot \alpha(T)$ e b são expressos por (SANDLER, 1999):

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{p_c} \cdot \alpha(T), \quad \text{II.10}$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c}, \quad \text{II.11}$$

$$\alpha(T) = \frac{1}{T_r^{0.5}}, \quad \text{II.12}$$

onde α é um termo dependente da temperatura.

O parâmetro ac é estritamente válido somente no ponto crítico, devido a sua obtenção ser feita através do ponto crítico, como citado anteriormente. O termo α é utilizado para corrigir o parâmetro a para cada temperatura. Vale ressaltar que o efeito da temperatura sobre o parâmetro de atração era uma preocupação levantada na época por vários autores, até mesmo pelo próprio Van der Waals, e muitas propostas foram feitas, mas a forma usada na EDE RK apresentou-se ser a mais adequada (CARMO, 2009).

É muito raro uma EDE ser desenvolvida partindo inteiramente do zero. Tipicamente, novas equações são propostas como modificações de equações existentes, ou componentes de sucesso de uma ou mais EDE's são reusados para formar uma nova equação. Este recurso é comum tanto para EDE's empíricas quanto teóricas (GUERRIERI, 2006).

Soave em 1972 (SOAVE, 1972) propôs modificações na equação RK que posteriormente ficou conhecida como EDE Soave-Redlich-Kwong (SRK). Este modelo rapidamente ganhou aceitação devido à relativa simplicidade desta equação, e ainda por descrever melhor o comportamento PVT quando comparado com a EDE RK. Em seu trabalho, Soave (1972) correlacionou dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos com o parâmetro a , propondo uma nova expressão para o termo α . Os parâmetros a_c e b são os mesmo da EDE RK. A equação SRK é dada por (SANDLER, 1999; SMITH e VAN NESS, 2007; DECHEMA, 1986):

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a_c \cdot \alpha(T)}{R \cdot T \cdot (v+b)}, \quad \text{II.13}$$

onde,

$$a_c = 0,42748 \cdot \left(\frac{R^2 \cdot T_c^2}{pc} \right), \quad \text{II.14}$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_c}{pc}, \quad \text{II.15}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2, \quad \text{II.16}$$

$$m = 0,480 + 1,574 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2, \quad \text{II.17}$$

sendo ω o fator acêntrico, expresso pela Eq. II.18 (DECHEMA, 1986).

$$\omega = -1 - \log \left(Pr^{Sat} \right)_{Tr=0,7}, \quad \text{II.18}$$

onde Pr^{Sat} é a pressão de saturação reduzida e Tr é a temperatura reduzida.

Como na EDE RK, os novos termos propostos na EDE SRK são puramente empíricos. Usando as regras de mistura convencionais, a EDE SRK não apresenta bons resultados para misturas contendo fluidos polares e/ou com ponte de hidrogênio junto com gases comuns e hidrocarbonetos (LACERDA, 2000).

Posteriormente, Peng e Robinson (1976) propuseram uma equação (EDE Peng-Robinson, PR) que foi considerada a mais bem sucedida do que as anteriores, pois apresentou um melhor desempenho, sobretudo nas vizinhanças do ponto crítico e para cálculos de densidade de líquido. A EDE PR pode ser aplicada em cálculos de propriedades termodinâmicas de fluidos puros e misturas e em processos que envolvem gás natural (CARMO, 2009). A EDE PR também é um caso particular da equação generalizada com mudanças nos parâmetros de atração e repulsão (REID *et al.*, 1988) e é dada por (SANDLER, 1999; SMITH e VAN NESS, 2007):

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a_c \cdot \alpha(T) \cdot v}{R \cdot T \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]} \quad \text{II.19}$$

onde os parâmetros da Eq. II.19 são usualmente expressos por (DECHEMA, 1986):

$$a_c = 0,45724 \cdot \left(\frac{R^2 \cdot T_c^2}{p_c} \right), \quad \text{II.20}$$

$$b = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c}, \quad \text{II.21}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2, \quad \text{II.22}$$

$$m = 0,375 + 1,54 \cdot \omega - 0,269 \cdot \omega^2, \quad \text{II.23}$$

A Tabela II.5 resume algumas das EDE's cúbicas, com seus respectivos parâmetros, que são mais acessíveis para representar o comportamento de propriedades termodinâmicas de um fluido, como o volume molar, quando um gás ideal se desvia da idealidade.

Tabela II.5 - Parâmetros de cada EDE cúbica pertencentes à EDE generalizada (Eq.II.6)

EDE	a	b	u	w	$\alpha(T)$
vdW	$\frac{27 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{64 \cdot p_c}$	$\frac{R \cdot T_c}{8 \cdot p_c}$	0	0	1
RK	$\frac{0,42748 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{p_c}$	$\frac{0,08664 \cdot R \cdot T_c}{p_c}$	1	0	$\frac{1}{Tr^{0,5}}$
SRK	$\frac{0,42748 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{p_c}$	$\frac{0,08664 \cdot R \cdot T_c}{p_c}$	1	0	$\alpha(T) = \left[1 + m \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2$ $m = 0,48 + 1,574 \cdot \omega - 0,17$
PR	$\frac{0,45724 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{p_c}$	$\frac{0,07780 \cdot R \cdot T_c}{p_c}$	2	-1	$\alpha(T) = \left[1 + m \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2$ $m = 0,375 + 1,54 \cdot \omega - 0,270$

Ao longo dos tempos uma diversidade de EDE's foi disponibilizada na literatura para estudo de fluidos. Porém, foram escolhidas neste trabalho as mais relevantes para aplicações com o dióxido de carbono, fluido estudado neste trabalho. Dentre as equações dispostas na Tabela II.5, as equações SRK e PR são preferidas na indústrias e são comumente utilizadas para descrever o comportamento do CO₂, pois possuem uma forma funcional simples e podem ser solucionadas por qualquer método de resolução de polinômio. Além destas, serão detalhadas a seguir outras EDE's que também são muito utilizadas na literatura para aplicações com o CO₂.

Alguns cientistas utilizaram suas próprias EDE's para prever o comportamento do CO₂ e testaram a eficiência delas calculando o volume molar. Bender (1970) desenvolveu uma EDE (equação Bender) do tipo multiparamétrica para estudar o comportamento do CO₂ na fase líquida e na região de equilíbrio líquido-vapor. A EDE Bender é uma função da temperatura e da densidade e possui vinte parâmetros.

Sun e Ely (2004) utilizaram a EDE Bender para determinar propriedades, como a densidade nas fases líquida e gasosa e propriedades de equilíbrio líquido-vapor, e afirmaram que esta equação pode apresentar resultados inadequados se explorados fora da faixa de validade da mesma, apresentando grande instabilidade nos resultados. Os parâmetros da EDE Bender foram ajustados aos dados experimentais de pressão, densidade e temperatura (PρT). Porém, mesmo com estes ajustes, a EDE Bender não apresentou resultados precisos na previsão das propriedades termodinâmicas. Logo, afirmam que, embora a EDE de Bender seja utilizada na indústria, esta equação não pode ser explorada em regiões onde os dados experimentais não foram utilizados no desenvolvimento dos parâmetros. Afirmaram ainda que, mesmo dentro da faixa onde os dados PρT estão disponíveis, a equação Bender pode fornecer previsões apenas razoáveis das propriedades, sobretudo na região de alta temperatura. É importante ressaltar que, anteriormente, Polt (1987) e Plater (1990) já haviam ajustado os parâmetros da EDE Bender para 51 fluidos apolares. A principal razão para esse comportamento impreciso é que a EDE Bender não foi otimizada, como fizeram outros autores ao desenvolverem a sua equação, e os parâmetros não foram ajustados para dar boas previsões em uma ampla faixa de temperatura e pressão. Neste caso a EDE deve ser desenvolvida para um determinado fluido de cada vez. Para ser aplicada a vários fluidos, os parâmetros da EDE devem ser adaptados. Então, quando a EDE for aplicada

para uma certa substância A, a substância B perderá a sua precisão e estabilidade numérica.

Em virtude da qualidade de previsão desta equação nas fases líquida e vapor, Ghazouani *et al.* (2005) estudaram o comportamento PVT de diversos fluidos, entre eles o CO₂, utilizando a EDE Bender e propuseram modificações para melhorar a eficácia da previsão da EDE ao calcular propriedades volumétricas e a curva de inversão Joule-Thomson. Os parâmetros foram ajustados para aumentar a faixa de validade da mesma. Ghazouani *et al.* (2005) concluíram que a EDE de Bender modificada (BMG) responde de forma mais adequada ao comportamento do CO₂ na fase líquida, na fase gasosa e na região de equilíbrio líquido-vapor e pode ser utilizada em uma faixa maior de temperatura e pressão. A equação BMG é dada por (GHAZOUANI *et al.*, 2005):

$$Z = \frac{p \cdot PM}{\rho \cdot R \cdot T} = 1 + \frac{B}{R} \cdot \rho + \frac{C}{R} \cdot \rho^2 + \frac{D}{R} \cdot \rho^3 + \frac{E}{R} \cdot \rho^4 + \frac{F}{R} \cdot \rho^5 + \frac{(G + H \cdot \rho^2) \cdot \rho^2}{R} \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2), \quad \text{II.24}$$

onde,

$$B = a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + \frac{a_4}{T^3} + \frac{a_5}{T^4}, \quad \text{II.25}$$

$$C = a_6 + \frac{a_7}{T} + \frac{a_8}{T^2}, \quad \text{II.26}$$

$$D = a_9 + \frac{a_{10}}{T}, \quad \text{II.27}$$

$$E = a_{11} + \frac{a_{12}}{T}, \quad \text{II.28}$$

$$F = \frac{a_{13}}{T}, \quad \text{II.29}$$

$$G = \frac{a_{14}}{T^3} + \frac{a_{15}}{T^4} + \frac{a_{16}}{T^5}, \quad \text{II.30}$$

$$H = \frac{a_{17}}{T^3} + \frac{a_{18}}{T^4} + \frac{a_{19}}{T^5}. \quad \text{II.31}$$

e onde os parâmetros a_i usados por Ghazouani *et al.* (2005) para determinar as constantes acima estão resumidos na Tabela II.6.

Tabela II.6 - Parâmetros da EDE BMG para o CO₂ (GHAZOUANI *et al.*, 2005)

Constante	Valor	Constante	Valor
a_1	9,27E-03	a_{11}	4,91E-12
a_2	-5,6387	a_{12}	-9,21E-10
a_3	-3,76E+02	a_{13}	3,70E-12
a_4	-2,98E+05	a_{14}	-1,74E+03
a_5	1,48E+07	a_{15}	1,14E+06
a_6	4,17E-06	a_{16}	-1,88E+08
a_7	1,60E-03	a_{17}	-2,06E-04
a_8	1,18E+00	a_{18}	-1,26E+00
a_9	1,10E-08	a_{19}	5,31E+02
a_{10}	-8,34E-06	a_{20}	4,68E+02

Huang *et al.* (1985) desenvolveram uma equação (EDE Huang) que é muito estudada em aplicações com o CO₂. Seus estudos foram feitos com base em dados experimentais da literatura na faixa de temperatura (216 -423) K e para a pressão de 31,3 MPa. Foram testadas propriedades termodinâmicas, como entalpia e pressão de vapor. Esta EDE possui uma forma estrutural semelhante à utilizada por Bender (1970) *apud* Ghazouani *et al.* (2005), resultando numa expressão do tipo:

$$Z = \frac{P}{\rho \cdot R \cdot T} = 1 + b_2 \cdot \rho' + b_3 \cdot \rho'^2 + b_4 \cdot \rho'^3 + b_5 \cdot \rho'^4 + b_6 \cdot \rho'^5 + b_7 \cdot \rho'^2 \cdot e^{(-c_{21}\rho'^2)} + b_8 \cdot \rho'^4 \cdot e^{(-c_{21}\rho'^2)} + c_{22} \cdot \rho' \cdot e^{(-c_{27}(\Delta T)^2)} + c_{23} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot e^{(-c_{25} \cdot (\Delta \rho)^2 - c_{27} \cdot (\Delta T)^2)} + c_{24} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot e^{(-c_{26} \cdot (\Delta \rho)^2 - c_{27} \cdot (\Delta T)^2)},$$

II.32

onde,

$$b_2 = \left(c_1 + \frac{c_2}{T'} + \frac{c_3}{T'^2} + \frac{c_4}{T'^3} + \frac{c_5}{T'^4} + \frac{c_6}{T'^5} \right),$$

II.33

$$b_3 = \left(c_7 + \frac{c_8}{T'} + \frac{c_9}{T'^2} \right), \quad \text{II.34}$$

$$b_4 = \left(c_{10} + \frac{c_{11}}{T'} \right), \quad \text{II.35}$$

$$b_5 = \left(c_{12} + \frac{c_{13}}{T'} \right), \quad \text{II.36}$$

$$b_6 = \left(\frac{c_{14}}{T'} \right), \quad \text{II.37}$$

$$b_7 = \left(\frac{c_{15}}{T'^3} + \frac{c_{16}}{T'^4} + \frac{c_{17}}{T'^5} \right), \quad \text{II.38}$$

$$b_8 = \left(\frac{c_{18}}{T'^3} + \frac{c_{19}}{T'^4} + \frac{c_{20}}{T'^5} \right), \quad \text{II.39}$$

e onde ρ é a massa específica, $\Delta T = 1 - T'$, $\Delta \rho' = 1 - 1/\rho'$, Tr e Pr são a temperatura reduzida e a pressão reduzida, respectivamente.

Os três últimos termos da equação de Huang, Eq. II.32, são utilizados para reproduzir uma isoterma crítica. Os coeficientes experimentais c_i determinados por Huang *et al.* (1985) estão resumidos na Tabela. II.7.

Tabela II.7 - Constantes c_i usadas na EDE de Huang *et al.* (1985)

i	c_i	i	c_i
1	0,376194	15	-2,79498
2	0,118836	16	5,62393
3	-3,04379	17	-2,93831
4	2,27453	18	0,988759
5	-1,23863	19	-3,04711
6	0,250442	20	2,32316
7	-0,11535	21	1,07379
8	0,675104	22	-6,00E-05
9	0,198861	23	8,85E-05
10	0,216124	24	3,16E-03
11	-0,583148	25	10
12	0,0119747	26	50
13	0,0537278	27	80
14	0,0265216	--	--

Os parâmetros mostrados na Tabela II.7 são valores estimados e variam com a temperatura. A faixa de temperatura utilizada para calcular as propriedades do CO₂ é de (216,57–1280) K. Os termos estimados são utilizados para designar as flutuações críticas exibidas pelas variáveis ΔT e $\Delta \rho$ na exponencial. Estes parâmetros se diferenciam dos parâmetros utilizados nas exponenciais da equação original de Bender (1970) que foi definida em termos das variáveis pressão e temperatura. Todos os vinte e sete parâmetros da EDE foram determinados por Huang *et al.* (1985) através da utilização de uma regressão não-linear.

Sterner e Pitzer (1994) propuseram uma EDE (equação Sterner-Pitzer, SP) válida para aplicações em sistema com o CO₂ puro, com temperatura acima de 215 K e pressão variando entre 0 a 10 bar. A EDE foi utilizada para determinar propriedades a baixas e moderadas condições de pressão e temperatura e os resultados obtidos foram comparados com os calculados por outras EDE's. Esta equação respondeu de forma mais acurada às condições analisadas, porém também há a necessidade de utilizar vários parâmetros ajustáveis a dados experimentais. Os dados experimentais utilizados foram dados disponíveis para o dióxido de carbono na literatura. A EDE SP é dada por:

$$\frac{p}{R \cdot T} = \rho + a_1 \cdot \rho^2 - \left(\frac{a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2} \right) \cdot \rho^2 + a_7 \cdot \rho^2 \cdot e^{(-a_8 \cdot \rho)} + a_9 \cdot \rho^2 \cdot e^{(-a_{10} \cdot \rho)},$$

II.40

onde ρ é a densidade molar e a é uma função da temperatura, representada por combinações de diferentes termos polinomiais:

$$a_i = c_{i,1} \cdot T^{-4} + c_{i,2} \cdot T^{-2} + c_{i,3} \cdot T^{-1} + c_{i,4} + c_{i,5} \cdot T + c_{i,6} \cdot T^2,$$

II.41

onde os coeficientes $c_{i,j}$ determinados por Sterner e Pitzer (1994) estão resumidos na Tabela II.8.

Tabela II.8 - Coeficientes utilizados na EDE SP para o CO₂
(STERNER e PITZER, 1994).

<i>i</i>	<i>c_{i,1}</i>	<i>c_{i,2}</i>	<i>c_{i,3}</i>	<i>c_{i,4}</i>	<i>c_{i,5}</i>	<i>c_{i,6}</i>
1	---	---	1,83E+06	7,92E+01	---	---
2	---	---	---	6,66E-05	5,72E-06	3,02E-10
3	---	---	---	6,00E-03	7,17E-05	6,24E-09
4	---	---	-1,33E+00	-1,52E-01	5,37E-04	-7,11E-08
5	---	---	1,25E-01	4,90E+00	9,82E-03	5,60E-06
6	---	---	---	7,55E-01	---	---
7	-3,93E+11	9,09E+07	4,28E+05	-2,23E+01	---	---
8	---	---	4,03E+02	1,20E+02	---	---
9	---	2,30E+07	-7,90E+04	-6,34E+01	---	---
10	---	---	9,50E+04	1,80E+01	---	---

Portanto, as EDE's investigadas neste trabalho para determinar as propriedades termodinâmicas do CO₂ estão resumidas na Tabela II.9, onde Z é o fator de compressibilidade, v o volume molar, T a temperatura, R a constante universal dos gases, p a pressão, b o co-volume, ρ a densidade e os demais parâmetros, desenvolvidos pelos respectivos autores, são funções da temperatura ou do fator acêntrico ou das

propriedades críticas (temperatura e pressão). Foram utilizadas as equações de estado SRK, PR, BMG, Huang e SP, já que estas são amplamente utilizadas na literatura para representar o comportamento das propriedades termodinâmicas do dióxido de carbono.

As EDE's cúbicas PR e SRK são comumente aplicadas, pois dão uma boa previsão de propriedades de fluidos apolares e misturas de hidrocarbonetos com fluidos apolares. Por outro lado, as EDE's multiparamétricas SP e BMG também dão boas previsões em sistemas com o CO₂, sobretudo nas fases líquida e gasosa e na região de equilíbrio líquido-vapor. Dentre as equações estudadas e citadas na Tabela II.9, a EDE PR é a mais utilizada na indústria devido a sua eficiência, simplicidade e facilidade de solução.

Tabela II.9 - Equações de estado selecionadas neste trabalho

(SMITH e VAN NESS, 2007).

Equação de estado	Estrutura	Autor
SRK	$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a_c \cdot \alpha(T)}{R \cdot T \cdot (v+b)}$	Soave (1972)
PR	$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a_c \cdot \alpha(T) \cdot v}{R \cdot T \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]}$	Peng e Robinson (1976)
BMG	$Z = 1 + \frac{B}{R} \cdot \rho + \frac{C}{R} \cdot \rho^2 + \frac{D}{R} \cdot \rho^3 + \frac{E}{R} \cdot \rho^4 + \frac{F}{R} \cdot \rho^5 + \frac{(G+H \cdot \rho^2) \cdot \rho^2}{R} \cdot e^{(-\rho \cdot a_{20})^2}$	Ghazouani <i>et al.</i> (2005)
Huang	$\begin{aligned} Z = & 1 + b_2 \cdot \rho' + b_3 \cdot \rho'^2 + b_4 \cdot \rho'^3 + b_5 \cdot \rho'^4 + b_6 \cdot \rho'^5 \\ & + b_7 \cdot \rho'^2 \cdot \exp[-c_{21} \cdot \rho'^2] \\ & + b_8 \cdot \rho'^4 \cdot \exp[-c_{21} \cdot \rho'^2] + c_{22} \rho' \cdot \exp[-c_{27} \cdot (\Delta T)^2] \\ & + c_{23} \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\rho'}\right) \cdot \exp[-c_{25} \cdot (\Delta \rho)^2 - c_{27} \cdot (\Delta T)^2] \\ & + c_{24} \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\rho'}\right) \cdot \exp[-c_{26} \cdot (\Delta \rho)^2 - c_{27} \cdot (\Delta T)^2] \end{aligned}$	Huang <i>et al.</i> (1985)
SP	$Z = 1 + a_1 \cdot \rho - \left[\frac{a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2} \right] \cdot \rho + a_7 \cdot \rho \cdot e^{(-a_8 \cdot \rho)} + a_9 \cdot \rho \cdot e^{(-a_{10} \cdot \rho)}$	Sterner e Pitzer (1994)

II.4 Equações de Estados Utilizadas em Sistemas com o CO₂ Puro

Com base em revisão feita da literatura observou-se que, desde 1930, muitas EDE's foram desenvolvidas e aplicadas ao estudo de fluidos como o CO₂, porém nem todas descrevem de forma acurada diversas propriedades termodinâmicas numa ampla faixa de temperatura e pressão, e nos estados gasoso, líquido e supercrítico.

Para um melhor entendimento da importância do estudo de EDE, será apresentada a evolução em ordem cronológica de equações de estado que foram desenvolvidas e utilizadas em aplicações com fluidos como o CO₂. Neste escopo, a EDE deve descrever adequadamente o comportamento do fluido antes de ser aplicada a um determinado processo. Por isto, muitos autores vêm, ao longo dos tempos, desenvolvendo EDE's normalmente do tipo multiparamétrica com o objetivo de melhorar a qualidade da descrição da EDE no cálculo de propriedades termodinâmicas de fluidos. Alguns destes estudos que foram aplicados ao CO₂ serão citados a seguir.

Angus *et al.* (1976) *apud* Span e Wagner (1996) investigaram a qualidade da descrição da propriedade volume molar utilizando algumas EDE's desenvolvidas até aquela época e concluíram que nenhuma das equações estudadas descreviam o comportamento do CO₂ de forma satisfatória no ponto crítico. Em seu estudo as equações que melhor responderam ao comportamento do CO₂ crítico foram as equações de estado desenvolvidas por Bender (1970) *apud* Ghazouani *et al.* (2005), Altunin e Gadetskii (1971) *apud* Span e Wagner (1996) e Stein *et al.* (1972), sobretudo no ponto crítico. Dentre estas, a equação que representou melhor o sistema estudado foi a equação de Altunin e Gadetskii (1971) apresentando erros mais próximos de zero.

Huang *et al.* (1985) desenvolveram uma equação multiparamétrica em termos da pressão, temperatura, densidade, que foi utilizada para determinar o comportamento PVT do dióxido de carbono. A qualidade dos resultados obtidos da modelagem termodinâmica para esta equação foram tão satisfatórios quanto os determinados pelas três equações utilizadas por Angus *et al.* (1976).

Ely *et al.* (1986) desenvolveram uma EDE que foi ajustada para calcular de forma acurada uma faixa maior de temperatura e pressão comparativamente às equações anteriores. Esta EDE foi escrita em termos de pressão, temperatura, densidade e testada por vários pesquisadores. Segundo Ely *et al.* (1987), os resultados obtidos através deste

modelo foram melhores do que os obtidos pelas equações anteriores.

Pitzer e Schreiber (1988) desenvolveram uma EDE dada em termos das variáveis densidade, pressão e temperatura, que foi utilizada para determinar o volume molar de fluidos. Posteriormente, Sterner e Pitzer (1994) desenvolveram outra equação de estado (EDE Sterner-Pitzer, SP) que foi utilizada para investigar o comportamento PVT do CO₂ numa faixa mais extensa de temperatura e pressão, como disposto na Tabela II.10.

Span e Wagner (1996) desenvolveram uma nova equação (EDE Span-Wagner, SW) explícita em termos da energia livre de Helmholtz para descrever o comportamento de propriedades termodinâmicas como volume, entalpia, entropia, calor específico isobárico, calor específico isocórico, dentre outras. Até os dias atuais, esta equação é aplicada ao dióxido de carbono no ponto crítico e nas condições supercríticas. Os resultados obtidos por este modelo foram melhores do que os obtidos por Bender (1970), Pitzer e Schreiber (1988) e Sterner e Pitzer (1994). Porém, tanto este modelo quanto os citados anteriormente utilizam muitos parâmetros ajustáveis, dificultando a utilização dos mesmos, em virtude da indisponibilidade de dados experimentais.

A Tabela II.10 resume os pesquisadores que desenvolveram EDE para aplicações em sistemas contendo fluidos como o dióxido de carbono, assim como a faixa de temperatura e pressão em que foi investigado o comportamento das variáveis termodinâmicas de interesse.

Tabela II.10 - EDE's desenvolvidas e utilizadas em aplicações com o CO₂ Puro
(SPAN e WAGNER, 1996)

Autor	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (atm)	Variáveis utilizadas na EDE
Bender (1970)	216-1076	0-50	p, ρ, T
Altunin e Gadetskii (1971)	216-1300	0-300	$p, \rho, T, C_p^{[1]}$
Soave (1972)	216-1300	0-50	$p, v, T^{[1]}$
Stein <i>et al.</i> (1972)	215-1300	0-48	p, ρ, T
Starling <i>et al.</i> (1972)	243-413	0-48	p, ρ, T, h
Meyer e Pittroff (1973)	200-1273	0-60	$p, \rho, T, h, C_v^{[1]}$
Angus <i>et al.</i> (1976)	220-1100	0-100	p, ρ, T, C_p
Peng e Robinson (1976)	216-1300	0-500	p, v, T
Huang <i>et al.</i> (1985)	216-423	0-310	p, ρ, T
Ely <i>et al.</i> (1986)	216-1023	0-300	$p, \rho, T, C_p, C_v^{[1]}$
Ely <i>et al.</i> (1987)	216-1030	0-300	p, ρ, T, C_p, C_v
Pitzer e Schreiber (1988)	230-1030	0-100	p, ρ, T, C_v
Ely <i>et al.</i> (1989)	216-1023	0-316	p, ρ, T, C_p, C_v
Sterner e Pitzer (1994)	220-2000	0-100	$p, \rho, T, f^{[1]}$
Span e Wagner (1996)	187-1100	0,75-600	p, ρ, T, h, f

^[1] p —pressão, ρ —massa específica, T —temperatura, v —volume molar, h —entalpia, C_v —calor específico isocórico, C_p —calor específico isobárico, f —coeficiente de fugacidade.

De acordo com a Tabela II.10, observa-se que as EDE's relacionam a pressão, a temperatura e a massa específica do fluido, variáveis que, entre outras, variam frequentemente ao longo do escoamento de fluidos compressíveis em tubulações industriais.

Por outro lado, muitos autores na literatura utilizaram EDE's (cúbicas e multiparamétricas) em diversas aplicações do CO₂, as quais serão apresentadas a seguir. As EDE são principalmente utilizadas para investigar o comportamento da pressão de vapor, curva de inversão, cálculo do equilíbrio de fases, coeficiente Joule-Thomson, densidade, fugacidade, entalpia, viscosidade, fator de compressibilidade, solubilidade, entre outras, utilizando o CO₂ puro e em misturas.

Araújo *et al.* (2001) utilizaram a EDE PR para calcular o equilíbrio líquido-vapor multicomponente da mistura de óleo de soja destilado e dióxido de carbono. Os parâmetros de interação foram obtidos a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor disponíveis na literatura para os pares binários. Os resultados foram comparados com dados da literatura. A modelagem do sistema utilizando a EDE PR provou ser bastante eficiente para a obtenção das propriedades temperatura e pressão em sistemas complexos e para orientar as medidas experimentais de equilíbrio líquido-vapor.

Souza *et al.* (2002) estudaram a EDE PR e concluíram que a modelagem com o CO₂ supercrítico utilizando esta EDE é uma poderosa ferramenta para a obtenção de informações, como a fugacidade e a estimativa do equilíbrio termodinâmico na extração e fracionamento de substâncias. Porém, Souza *et al.* (2002) investigaram a solubilidade em CO₂ supercrítico apenas com a EDE PR. Os resultados foram comparados com dados de literatura da solubilidade dos componentes estudados com CO₂ supercrítico para diferentes condições de temperatura e pressão.

Colina e Olivera-Fuentes (2002) mostraram que a EDE SW é adequada para estudos com o CO₂ puro. Foram feitos testes com esta equação na descrição da curva de inversão Joule-Thomson que, além de representar um teste rigoroso para a EDE, é muito importante para estudo de processos de escoamentos. Entretanto, não foi relatada a importância desta e de outras variáveis calculadas pertinentes ao estudo do escoamento de fluidos.

Derevich e Shindyapkin (2003) estudaram a extração de ácidos graxos e seus derivados a partir de sementes *buckthorn* utilizando o CO₂ supercrítico. Foi desenvolvido um modelo termodinâmico para estudo da extração supercrítica do óleo orgânico com base na EDE cúbica RK. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais da literatura. A pressão crítica do óleo orgânico e sua pressão de vapor foram estimados.

Li *et al.* (2006) fizeram modificações na EDE cúbica PR para investigar o comportamento PVT de fluidos puros, dentre eles o CO₂, com o objetivo de melhorar ainda mais o poder de cálculo desta equação para as propriedades termodinâmicas.

Sasaki *et al.* (2008) desenvolveram um programa de simulação utilizando um modelo matemático para analisar a dinâmica do fluxo no subsolo, após a injeção de CO₂ em meios porosos. Utilizaram a EDE SW para calcular a densidade do CO₂ modelando os estados líquido, gasoso e de fluido supercrítico. Concluíram que o entendimento

correto do estado do CO₂ sob a condição de formação geológica é um fator importante para prever a pressão de injeção e permeação de fluido de CO₂, porque a densidade do fluido tem um grande efeito sobre o comportamento da injeção. A simulação numérica foi implementada sob várias condições geológicas, com o CO₂ no estado de gás, líquido e estado supercrítico, para examinar a condição ótima de injeção.

Correia (2008) utilizou a EDE PR para estudar a solubilidade do escaleno (C₃₀H₅₀) em CO₂ supercrítico (SC-CO₂). Os resultados obtidos foram analisados e comparados com os valores obtidos por Catchpole e Von Kamp (1997). Os resultados mostraram que os valores obtidos neste trabalho concordaram com a ordem de grandeza daqueles reportados na literatura. A modelagem termodinâmica utilizando a EDE PR só se aproximou dos valores experimentais quando foram utilizados os dados das propriedades crítica e do fator acêntrico relatados por Ruivo *et al.* (2004).

Agora serão apresentados alguns estudos relatados na literatura que compararam diferentes EDE's do tipo cúbica e multiparamétrica em sistemas com o CO₂.

Coray e Olivera-Fuentes (2002) argumentaram a capacidade de previsão de EDE's (do tipo cúbica e multiparamétrica) ao calcular a temperatura de inversão e posteriormente a curva de inversão a altas temperaturas. Questionaram os resultados obtidos da modelagem das EDE de Price (1956), Peng e Robinson (1976), Sterner e Pitzer (1994) e Span e Wagner (1996), obtidos para a curva de inversão Joule-Thomson de um fluido nas condições de altas temperaturas.

Alves (2006) utilizou EDE's cúbicas para determinar a pressão mínima de miscibilidade de um óleo tendo como fluido de injeção o dióxido de carbono. Neste trabalho foram feitas simulações matemáticas utilizando as EDE's cúbicas PR e SRK. Destas simulações concluiu-se que a EDE PR apresentou um melhor desempenho do que a EDE SRK.

Brian *et al.* (2008) desenvolveram dois algoritmos para calcular propriedades termodinâmicas como densidade, viscosidade, fugacidade e entalpia utilizando o CO₂ tanto na fase gasosa quanto na condição supercrítica, por meio de EDE. Diversas características distinguem os dois algoritmos, mas a principal distinção é o tratamento de CO₂ supercrítico e em fase gasosa. As EDE's utilizadas foram RK e SW. Ambas foram modificadas para aplicação em estudos de bacias sedimentares em processos de fluxo multifásico de CO₂.

Behzad *et al.* (2008) estudaram cinco EDE's para verificar a capacidade de

previsão da curva de inversão Joule-Thomson. As equações estudadas foram: Mohsennia-Modarres-Mansoori (1995), Ji e Lemp (1998), SRK modificada por Graboski (1978), SRK modificada por Peneloux e Rauzy (1986) e PR modificada por Rauzy (1982). Os valores da temperatura máxima de inversão e da pressão máxima de inversão foram calculados e comparados para cada uma destas equações.

Carmo (2009) desenvolveu um ambiente computacional para realizar cálculos de propriedades termodinâmicas de substâncias puras e misturas e modelagens de equilíbrio líquido-vapor a pressões baixas e moderadas utilizando as equações de estado cúbicas vdW, RK, SRK e PR. O programa apresenta EDE cúbicas (inclusas com as técnicas de cálculo do volume e as modificações da curva de saturação) e dispõe de um banco de dados com centenas de compostos e suas constantes.

É importante ressaltar que Nasrifar (2010) desenvolveu um estudo muito semelhante ao investigado nesta dissertação, porém para aplicado ao hidrogênio. O autor fez uma comparação de onze equações de estado do tipo cúbicas na previsão de propriedades do hidrogênio puro saturado e supercrítico, dentre estas se destacam o calor específico nas fases de líquido e vapor, pressões de vapor, entalpias de vaporização, entropia, as propriedades volumétricas, segundo coeficiente de virial, fator de compressibilidade, velocidades sônica, coeficiente Joule-Thomson e a curva de inversão do hidrogênio. Dentre as equações de estado investigadas estão as EDE's Soave-Redlich-Kwong (1972), SRK; Peng e Robinson (1976), PR e Patel-Teja (1982). Neste estudo o autor se limita as EDE cúbicas pertencentes às famílias de equações de Redlich e Kwong (1949) e de Peng e Robinson (1976). Os resultados foram comparados com dados experimentais da literatura. Nasrifar (2010) observou que para predizer as propriedades do hidrogênio a temperaturas superiores a 200 K, todas as EDE's apresentam resultados satisfatórios. Vale ressaltar que a diferença nos resultados obtidos das propriedades do hidrogênio saturado e supercrítico está associada ao comportamento da função alfa presente na forma funcional de cada EDE.

A propriedade termodinâmica estudada neste capítulo é o volume molar. Assim, a Tabela II.11 resume o trabalho de alguns autores que utilizaram EDE para o cálculo de volume molar em sistemas com o CO₂ puro, assim como as respectivas EDE's que foram utilizadas por eles.

Tabela II.11 - Pesquisadores que utilizaram EDE's em sistemas com o CO₂ Puro

Autor	Equação de Estado
Matin <i>et al.</i> (2000)	MPR, MPT, IML, MRK, TB ^[2]
Souza <i>et al.</i> (2002)	Peng-Robinson
Colina <i>et al.</i> (2002)	Span e Wagner
Coray <i>et al.</i> (2002)	Peng-Robinson, Sterner-Pitzer e Span-Wagner
Li <i>et al.</i> (2005)	Peng-Robinson
Ghazouani <i>et al.</i> (2005)	Bender
Li <i>et al.</i> (2006)	Peng-Robinson
Alves (2006)	Peng-Robinson e SRK
Brian <i>et al.</i> (2007)	RK e Span-wagner
Azevedo <i>et al.</i> (2008)	Peng-Robinson
Behzad <i>et al.</i> (2008)	Ji-Lemp, SRK, Peng-Robinson, Sterner-Pitzer
Brian <i>et al.</i> (2008)	Span-wagner, RK
Sasaki <i>et al.</i> (2008)	Span-Wagner
Carmo (2009)	vdW, RK, SRK, Peng-Robinson
Correia <i>et al.</i> (2008)	Peng-Robinson

^[2] MPR: Modificada Peng–Robinson, MPT: Modificada Patel–Teja, IML: equação de Iwai–Margerum–Lu, MRK: Modificada Redlich–Kwong e TB: equação de Trebble–Bishnoi.

Muitos pesquisadores fizeram medições com o dióxido de carbono que vem sendo utilizadas ao longo dos tempos para verificar a confiabilidade das EDE's. A Tabela II.12 a qual foi atualizada de Klimeck *et al.* (2001), lista os autores e as respectivas faixas de temperatura e pressão nas quais o volume molar do CO₂ foi determinado experimentalmente na literatura.

Tabela II.12 – Fontes de dados experimentais de volume molar do CO₂ puro disponíveis na literatura (KLIMECK *et al.*, 2001)

Pesquisador	Temperatura (K)	Pressão (Mpa)
Michels e Michels (1935)	273-423	1,6-26
Michels <i>et al.</i> (1935)	298-423	7,5-316
Michels <i>et al.</i> (1936)	276-413	3,6-9,9
Reamer <i>et al.</i> (1944)	344-510	0,0-70
Vukalovich e Altunin (1959)	348-773	2,7-33
Vukalovich e Altunin (1962)	473-1023	1,1-60
Vukalovich <i>et al.</i> (1963)	313-423	2,1-60
Juza <i>et al.</i> (1965)	323-748	70-40
Sass <i>et al.</i> (1967)	348-398	0,8-25
Vukalovich <i>et al.</i> (1968)	273-308	0,8-30
Golovskii e Tsymarnyi (1969)	217-303	13-60
Kirillin <i>et al.</i> (1969)	433-473	2,0-69
Kirillin <i>et al.</i> (1969)	223-473	1,6-54
Kirillin <i>et al.</i> (1969)	283-308	1,6-49
Kirillin <i>et al.</i> (1970)	223-273	2,0-56
Popov e Sayapov (1970)	223-303	0,7-30
Vukalovich <i>et al.</i> (1970)	238-268	0,7-19
Schonmann (1971)	373-573	0,2-59
Kholodov <i>et al.</i> (1972)	293-363	0,5-4.8
Kholodov <i>et al.</i> (1972)	243-283	0,5-4.4
Sengers e Chen (1972)	304-319	7,4-10
Lau (1986)	240-350	1,6-70
Esper (1987)	246-320	0,1-48
Holste <i>et al.</i> (1987)	215-448	0,1-50
Jaeschke (1987)	260-360	0,2-29
Jaeschke (1987)	273-353	0,2-30
Magee e Ely (1988)	250-330	5,8-27,1
Ely <i>et al.</i> (1989)	250-330	2,2-36
Hoinkis (1989)	298-423	0,2-58
Jaeschke (1990)	273-320	0,2-12
Duschek <i>et al.</i> (1990)	217-340	0,3-9,0
Gilgen <i>et al.</i> (1992)	238-360	0,3-13
Brachthausen (1993)	233-523	0,8-30
Fenghour <i>et al.</i> (1995)	329-698	3,0-34
Nowak <i>et al.</i> (1997)	313	8,4-12
Perry (1997)	273-1273	0,1-50
Klimeck <i>et al.</i> (2001)	240-520	0,5-30

Portanto, como discutido anteriormente, apesar da avaliação de EDE's ter sido foco recorrente na literatura, ainda falta um estudo abrangente em relação ao desempenho de diversas EDE's na descrição simultânea de diferentes variáveis relevantes ao escoamento do CO₂ em tubulações industriais. Esta seção mostrou que muitos pesquisadores estudaram EDE's, mas sem investigar a qualidade do cálculo de uma mesma EDE na previsão do comportamento de diferentes propriedades importantes para o processo de escoamento. Deste modo, é importante realizar um estudo em relação ao desempenho de diversas equações na descrição de propriedades que variam ao longo do escoamento do CO₂ em linha. Durante a expansão do gás, após passar por um dispositivo de estrangulamento como uma válvula parcialmente aberta, ou ao longo do escoamento em decorrência da perda de carga, por exemplo, é imprescindível avaliar, além do volume molar, a variação de temperatura, a curva de inversão e a velocidade sônica do fluido com a queda de pressão. Nesse contexto, vale ressaltar a importância em se calcular o volume molar para estudar o escoamento de fluidos uma vez que, a partir dele, é possível calcular o coeficiente Joule-Thomson, a temperatura final de estrangulamento, a temperatura de inversão e a velocidade sônica, por exemplo, propriedades que serão abordadas nos próximos capítulos.

II.5 Metodologia

A fim de verificar qual EDE melhor se aplica ao estudo do CO₂, calculou-se o volume molar em uma ampla faixa de temperatura e pressão utilizando as diferentes equações descritas na Tabela II.9. Os resultados foram comparados com dados experimentais da literatura. Para a implementação das EDE's, utilizou-se algoritmos em linguagem de programação Fortran 90.

Para resolver uma equação não-linear, como as EDE's listadas na Tabela II.9, é necessário fornecer uma estimativa inicial para a raiz. A convergência e consequente obtenção de uma solução, por sua vez, podem depender fortemente da estimativa inicial. Normalmente, para uma dada condição de temperatura e pressão, não se conhece o valor estimado do volume molar. Por outro lado, para gases, sabe-se que o valor da maior raiz deve ser próximo de $Z=1$. Desta forma, optou-se por resolver as EDE's explícitas em Z , fornecendo estimativas iniciais para esta variável. A partir do valor calculado do fator de compressibilidade, o volume molar (v) de cada EDE foi então calculado por (SANDLER, 1999):

$$v = \frac{Z \cdot R \cdot T}{p},$$

II.42

Para determinar as raízes das EDE's multiparamétricas BMG, SP e Huang foi utilizado o método de Newton de primeira ordem (PRESS *et al.*, 2007), que é apropriado para resolução de equações transcendentais pois converge rapidamente. Para a solução das EDE's cúbicas SRK e PR, em virtude da simplicidade funcional e da vasta disponibilidade de métodos de resolução de equações cúbicas, utilizou-se a aproximação de segunda ordem do método de Newton conhecido como método de Halley (PRESS *et al.*, 2007). Em ambos os métodos utilizados forneceu-se as derivadas analíticas das EDE's para obter um maior precisão na solução numérica.

O método de Halley (PRESS *et al.*, 2007) é uma aproximação do método de Newton, deduzido a partir do polinômio de Taylor truncado no terceiro termo. Logo, é apropriado para a resolução de uma equação não-linear cuja segunda derivada analítica possa ser obtida com facilidade. A vantagem na utilização deste método é atenuar os erros de truncamento na série, além de convergir rapidamente (para maiores detalhes, vide o Apêndice A desta dissertação). A escolha do método a ser utilizado deve ser cuidadosa para evitar problemas com a sua convergência. Para exemplificar, a Figura II.3 apresenta o diagrama de blocos do algoritmo utilizado para a obtenção do volume molar através do método de Newton-Raphson.

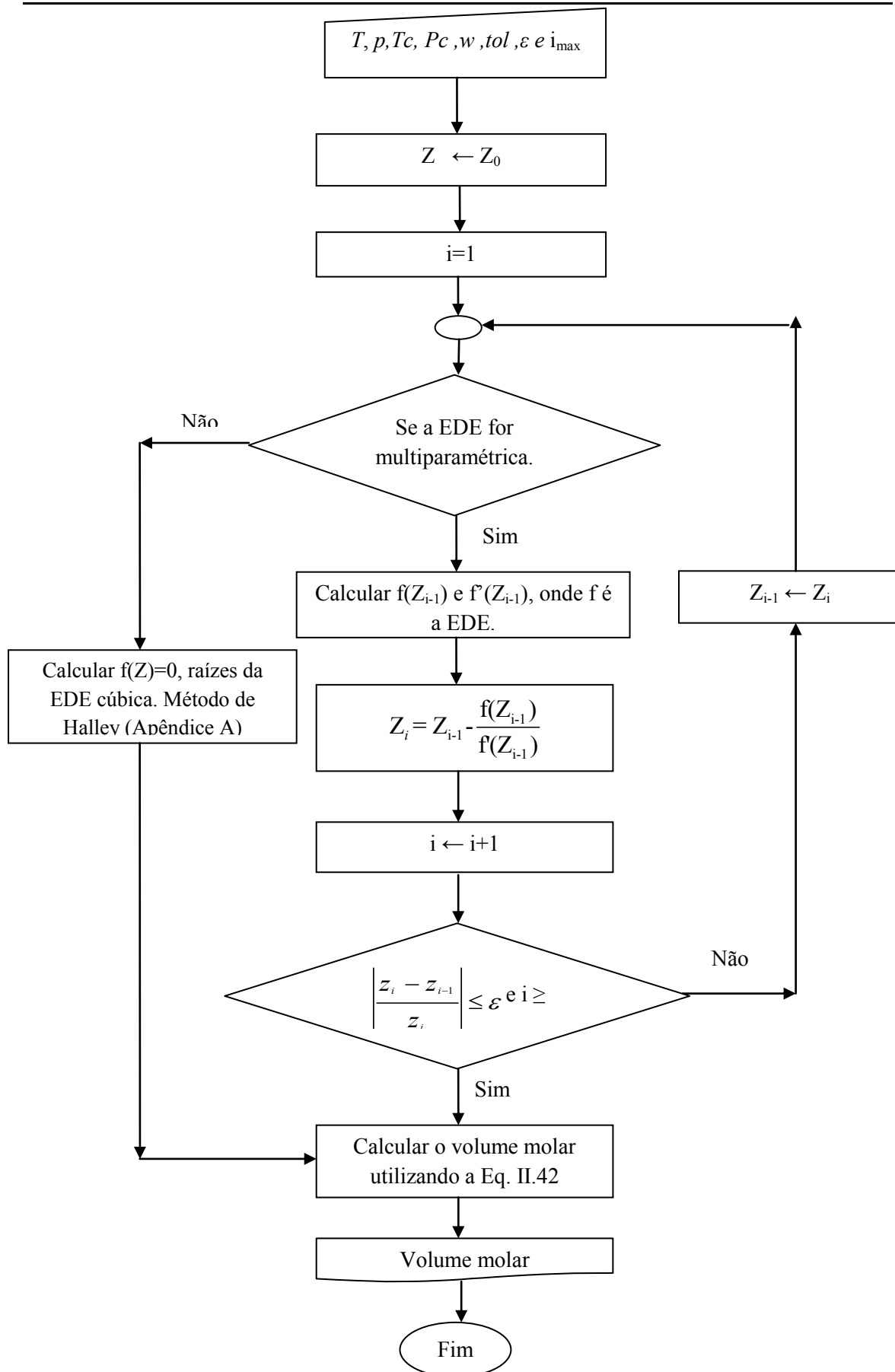


Figura II.3 – Diagrama de blocos do algoritmo utilizado no cálculo do volume molar.

Neste trabalho foi feita uma comparação entre os métodos numéricos utilizados no cálculo da raiz das equações multiparamétricas BMG, SP e Huang. A Tabela II.13 apresenta os resultados obtidos através da comparação feita entre os métodos numéricos da secante e Newton-Raphson (PRESS *et al.*, 1997) para a EDE SP. Para cada temperatura está representado o volume molar obtido na simulação computacional. Os valores obtidos foram iguais para ambos os métodos em todas as pressões estudadas. De maneira geral, ambos os métodos apresentaram-se adequados para a resolução do problema. Uma vantagem associada ao uso do método numérico da secante é que, embora ele exija duas estimativas iniciais, não necessita da derivada analítica da função.

Tabela II.13 – Comparação do volume molar obtido pelos métodos da Secante (S) e Newton-Rapson (NR) para a EDE SP

		Volume (l/mol)									
T(K)	1 bar		60 bar		100 bar		300 bar		500 bar		
	S	NR	S	NR	S	NR	S	NR	S	NR	
273	22,69	22,69	0,38	0,38	0,23	0,23	0,08	0,08	0,05	0,05	
323	26,85	26,85	0,45	0,45	0,27	0,27	0,09	0,09	0,05	0,05	
373	31,01	31,01	0,52	0,52	0,31	0,31	0,10	0,10	0,06	0,06	
423	35,16	35,16	0,59	0,59	0,35	0,35	0,12	0,12	0,07	0,07	
473	39,32	39,32	0,66	0,66	0,39	0,39	0,13	0,13	0,08	0,08	
523	43,48	43,48	0,72	0,72	0,43	0,43	0,14	0,14	0,09	0,09	
573	47,63	47,63	0,79	0,79	0,48	0,48	0,16	0,16	0,10	0,10	
623	51,79	51,79	0,86	0,86	0,52	0,52	0,17	0,17	0,10	0,10	
673	55,94	55,94	0,93	0,93	0,56	0,56	0,19	0,19	0,11	0,11	
723	60,10	60,10	1,00	1,00	0,60	0,60	0,20	0,20	0,12	0,12	
773	64,26	64,26	1,07	1,07	0,64	0,64	0,21	0,21	0,13	0,13	
823	72,57	72,57	1,21	1,21	0,73	0,73	0,24	0,24	0,15	0,15	
873	80,88	80,88	1,35	1,35	0,81	0,81	0,27	0,27	0,16	0,16	
923	89,20	89,20	1,49	1,49	0,89	0,89	0,30	0,30	0,18	0,18	
973	97,51	97,51	1,63	1,63	0,98	0,98	0,33	0,33	0,20	0,20	
1023	105,82	105,82	1,76	1,76	1,06	1,06	0,35	0,35	0,21	0,21	

O desempenho das equações de estado pôde ser investigado e avaliado utilizando o cálculo de dois tipos diferentes de erro (o erro padrão e o erro relativo médio) para as fases líquida e gasosa, região de equilíbrio líquido-vapor e para as condições supercríticas (pressões maiores do que a pressão crítica, $p_c=73,7$ atm e temperaturas maiores do que a temperatura crítica, $T_c= 304,75$ K). As expressões são dadas por (LI *et al.*, 2006):

$$\text{Erro Relativo Médio} = \frac{\sum_1^N \text{abs} \left(\frac{v_{\text{exp}} - v_{\text{calc}}}{v_{\text{exp}}} \right)}{N} \cdot 100, \quad \text{II.43}$$

$$\text{Erro Padrão} = \left(\frac{\sum_1^N (v_{\text{exp}} - v_{\text{calc}})^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 100, \quad \text{II.44}$$

onde v_{exp} é o volume experimental utilizado, v_{calc} é o volume calculado pela equação de estado e N é o número de pontos experimentais.

Os dados experimentais utilizados neste trabalho e as faixas de temperatura e pressão utilizadas no cálculo do volume molar estão dispostos na Tabela II.14. Estes dados foram selecionados pois agregam uma ampla faixa de temperatura e pressão, incluindo fase líquida, região subcrítica e supercrítica.

Tabela II.14 - Dados experimentais de CO₂ utilizados neste trabalho.

Pesquisador	Temperatura (K)	Pressão (Mpa)
Brachthuser <i>et al.</i> (1993)	233-523	0,8-30
Perry (1997)	273-1273	0,1-50
Klimeck <i>et al.</i> (2001)	240-520	0,5-30

Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais para a condição subcrítica, para a fase líquida e para a condição supercrítica (fluido supercrítico). Primeiramente as EDE's foram comparadas com os dados experimentais dispostos no Perry (1997), que é o mais completo e possui uma ampla faixa de temperatura e pressão, incluindo as condições subcríticas e supercríticas. Posteriormente avaliou-se dados experimentais (BRACHTHUSER *et al.*, 1993 e KLIMECK *et al.*, 2001) que representam condições mais baixas de temperatura e pressão e apresentam o comportamento do volume molar apenas nas fases líquida e gasosa e região de equilíbrio líquido-vapor do CO₂.

III. 6 Resultados e Discussão

As Tabelas II.15–II.16 apresentam uma comparação dos erros relativo médio e padrão, respectivamente, entre o volume molar calculado pelas EDE's e o volume molar experimental disposto no Perry (1997). Os resultados mostram que todas as EDE apresentam erros próximos de zero. Observa-se que a EDE Huang descreve bem o comportamento do volume molar do CO₂ puro na região de baixas pressões (1 a 20 bar), pois os erros determinados são menores. Por outro lado, as equações SP e PR apresentam um bom desempenho na região subcrítica (moderadas pressões, 40 a 80 bar) e supercrítica (altas pressões, 100 a 500 bar), sendo entre estas a EDE SP a mais adequada. Nota-se também que a EDE BMG, em geral, é a que apresenta maiores erros padrão e relativo médio. Este resultado confirma os resultados da pesquisa feita por Sun e Ely (2004) que afirmaram que a EDE Bender pode apresentar resultados inadequados se explorados fora da faixa de validade da mesma. Logo, em algumas condições de pressão, a EDE BMG não apresenta-se acurada. Vale lembrar que a EDE BMG é mais indicada para estudos na fase líquida.

Na Tabela II. 15, a qual apresenta o erro relativo médio percentual, os valores em branco apresentaram divisão para o zero devido à forma funcional da equação.

Tabela II.15 - Erro relativo médio obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos no Perry (1997)

Erro Relativo Médio (%)					
Pressão	BMG	SRK	PR	SP	Huang
1 bar	0,042	0,001	0,001	0,00024	0,00022
5 bar	0,221	0,003	0,007	0,0012	0,0006
10 bar	0,475	0,006	0,012	0,0014	0,0005
20 bar	1,106	0,012	0,022	0,002	0,0013
40 bar	--	0,031	0,041	0,005	0,007
60 bar	--	0,066	0,051	0,005	0,025
80 bar	--	0,151	0,052	0,006	0,064
100 bar	--	0,595	0,043	0,001	0,151
200 bar	--	--	0,104	0,005	1,368
300 bar	--	--	0,177	0,017	0,940
400 bar	--	--	0,092	0,024	--
500 bar	--	--	0,022	0,013	--
Média	0,461	0,108	0,052	0,007	0,256

Vale ressaltar que, de acordo com a Tabela III.16, os valores obtidos pelo erro padrão são maiores do que os obtidos pelo erro relativo médio devido a forma funcional desta equação.

Tabela II.16 - Erro padrão obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos no Perry (1997)

Erro Padrão (%)					
Pressão	BMG	SRK	PR	SP	Huang
1 bar	3,8012	0,1161	0,1572	0,0038	0,00318
5 bar	3,8806	0,0643	0,1872	0,0378	0,0148
10 bar	4,0054	0,0569	0,1717	0,0211	0,0065
20 bar	4,2664	0,0611	0,1532	0,0173	0,0079
40 bar	14,1835	0,0690	0,1347	0,0203	0,0196
60 bar	9,4557	0,0858	0,1083	0,0133	0,0433
80 bar	7,0918	0,1209	0,0802	0,0107	0,0796
100 bar	5,6734	0,2709	0,0521	0,0019	0,1406
200 bar	2,8367	1,5834	0,0559	0,0031	0,4997
300 bar	1,8911	1,3795	0,0632	0,0077	0,2495
400 bar	1,4184	1,2764	0,0267	0,0084	1,2860
500 bar	1,1347	1,2098	0,0056	0,0039	1,2148
Média	4,970	0,525	0,100	0,012	0,299

Observa-se em todas as condições de pressão que a EDE PR apresenta um pequeno erro e em média um desempenho melhor que a EDE cúbica SRK. Um fator importante a ser observado é que, embora as equações SRK e PR sejam muito semelhantes, uma pequena diferença na forma funcional e nos parâmetros da EDE leva a uma variação nos resultados obtidos para o comportamento do volume molar do CO₂. Observa-se também que, comparativamente à equação de Huang, que apresenta um melhor desempenho nas condições subcríticas (pressões baixas), o erro obtido pela EDE PR é um pouco maior, enquanto que, a moderadas e altas pressões, o erro obtido por PR é menor que o de Huang.

O comportamento do volume molar obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais (PERRY, 1997) também estão representados graficamente da Figura. II.4 a Figura II.6. Elas sintetizam o comportamento do volume molar calculado pelas EDE's em função da temperatura para as condições: supercríticas; fases líquida e gasosa. É importante lembrar que a região subcrítica está localizada abaixo do ponto crítico, isto

é, condições de pressão e temperatura menores do que a pressão e a temperatura críticas (para maior detalhe veja a seção II.2.1).

As Figuras II.4 e II.5 representam a região subcrítica. Na Figura II.4, que representa as regiões de baixas pressões (1 bar a 20 bar), todas as equações apresentam resultados satisfatórios para o volume molar. O comportamento do erro relativo percentual está representado no Apêndice II. A deste capítulo, onde se observa que, para as condições de baixas pressões e altas temperaturas, todas as EDE's apresentam um menor erro relativo, visto que nestas condições o gás tende a ter um comportamento mais próximo da idealidade.

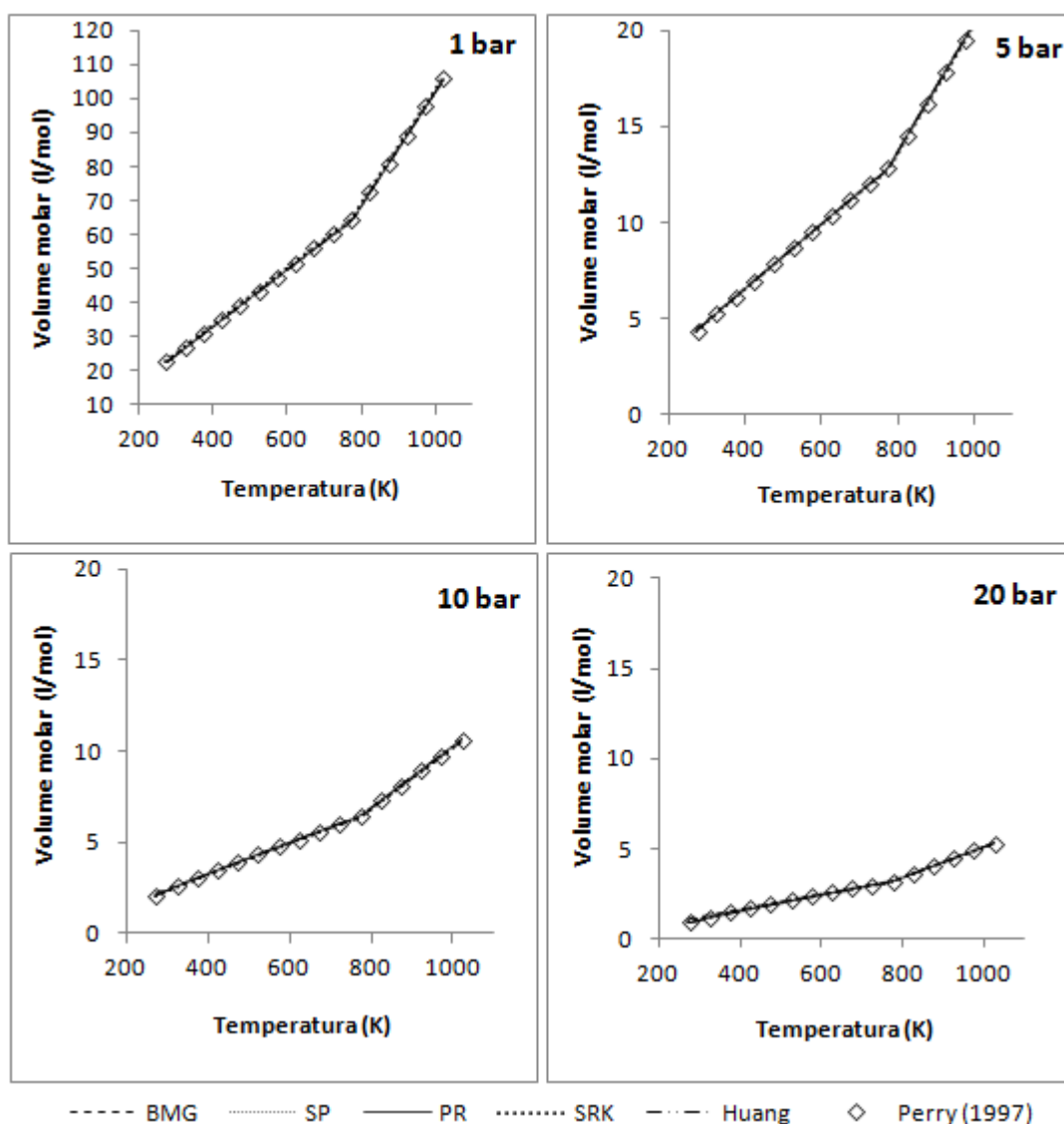


Figura II.4 – Volume molar obtido pelas EDE PR, SRK, BMG, SP e Huang a diferentes pressões (1 bar, 5 bar, 10 bar e 20 bar).

A Figura II.5 representa a faixa de pressões moderadas (40 bar a 80 bar). Todas as equações apresentam resultados satisfatórios para o volume molar nesta condição.

De acordo com a Figuras II.5 e II.6, observa-se que, com o aumento da pressão e diminuição da temperatura, as EDE's apresentam um aumento no desvio. A EDE BMG apresenta desvios mais acentuados em relação às demais equações. Nestas condições o comportamento dos gases tende a se aproximar do comportamento de um gás real. Desta forma, observa-se que as EDE perdem a sua capacidade de previsão de propriedades termodinâmicas em condições reais, gerando resultados menos acurados.

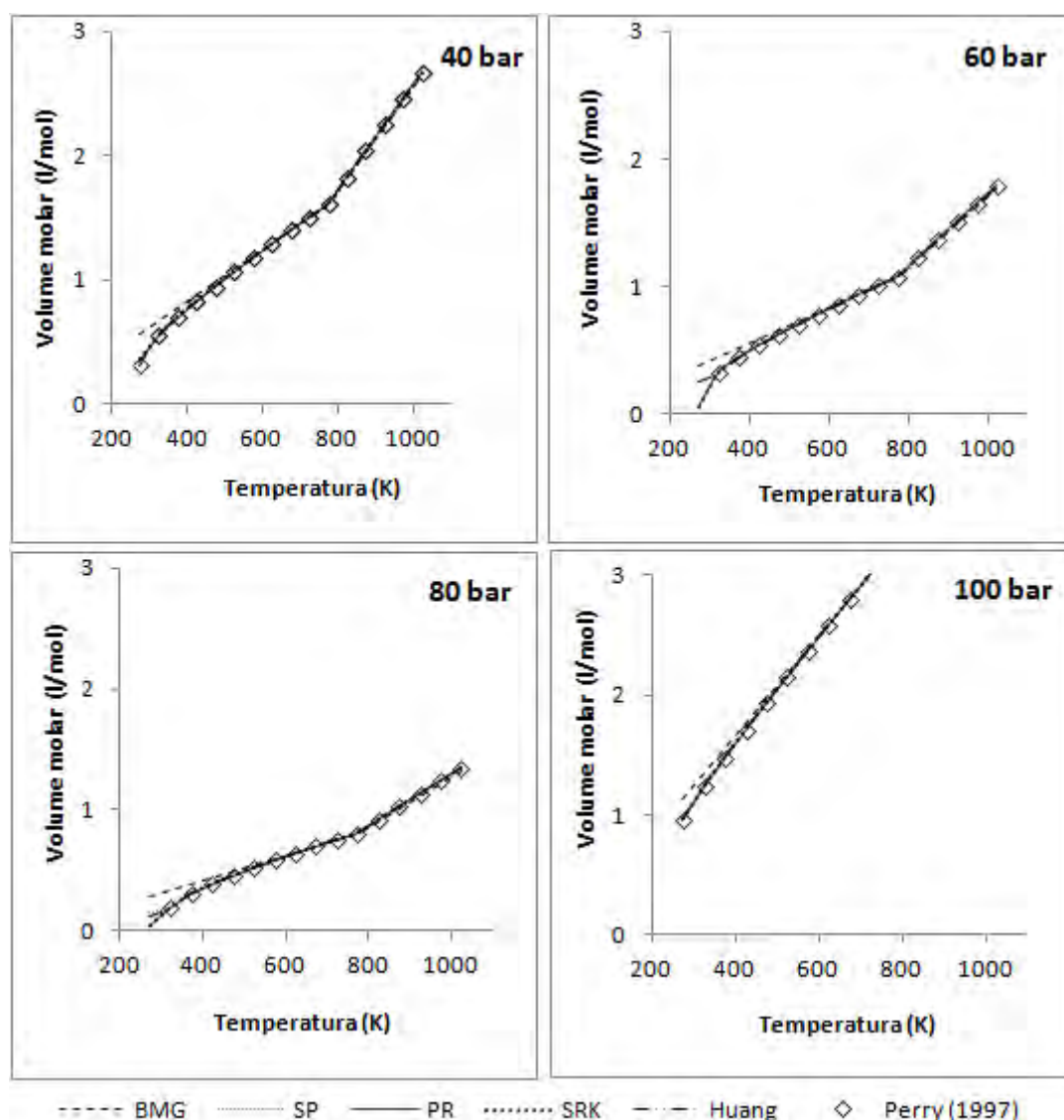


Figura II.5 - Volume molar obtido pelas EDE PR, SRK, BMG, SP e Huang a diferentes pressões (40 bar, 60 bar, 80 bar e 100 bar).

Através da Figura II.6 observa-se o comportamento do CO₂ na região supercrítica. Nesta condição o desempenho da EDE PR é melhor do que a EDE Huang e muito semelhante à equação SP que dá as melhores previsões nesta faixa. As equações Huang e SP, apesar de multiparamétricas, têm uma capacidade de previsão do volume molar semelhante à EDE cúbica PR nas condições subcríticas e supercríticas, respectivamente. A EDE PR, por sua vez, apresenta a vantagem de poder ser solucionada por qualquer método de resolução de polinômio.

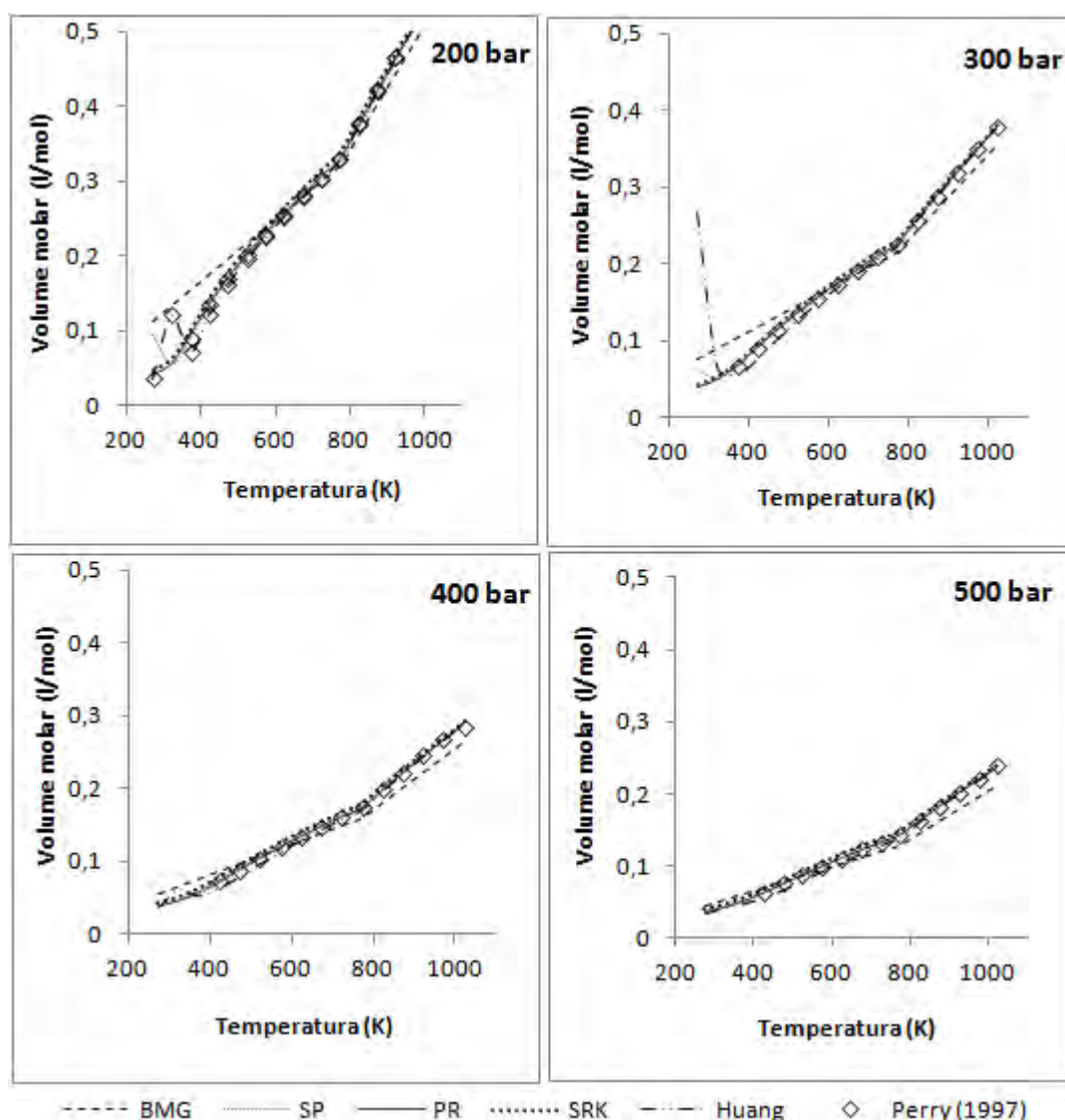


Figura II.6 - Volume molar calculado pelas EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang a diferentes pressões (200 bar, 300 bar, 400 bar e 500 bar).

A capacidade de previsão das EDE Huang e PR pode ser comprovada por meio das Figuras II.7-II.9, que mostram uma comparação do erro relativo do volume molar

calculado por estas EDE's em todas as condições de pressão estudadas por Perry (1997). Nas condições de baixas e moderadas pressões (Figuras II.7 e II.8), a equação Huang apresenta-se mais adequada do que a EDE PR, apesar dos baixos erros relativos associados à EDE PR, que representa melhor o sistema a altas pressões (Figura II.9).

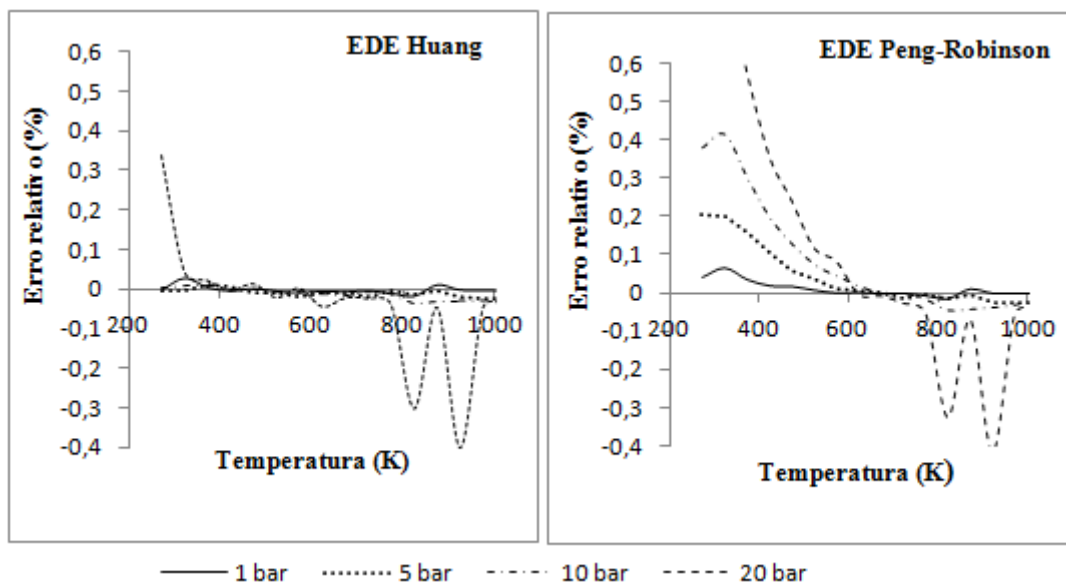


Figura II.7 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE Huang e PR a baixas pressões (1 bar, 5 bar, 10 bar e 20 bar).

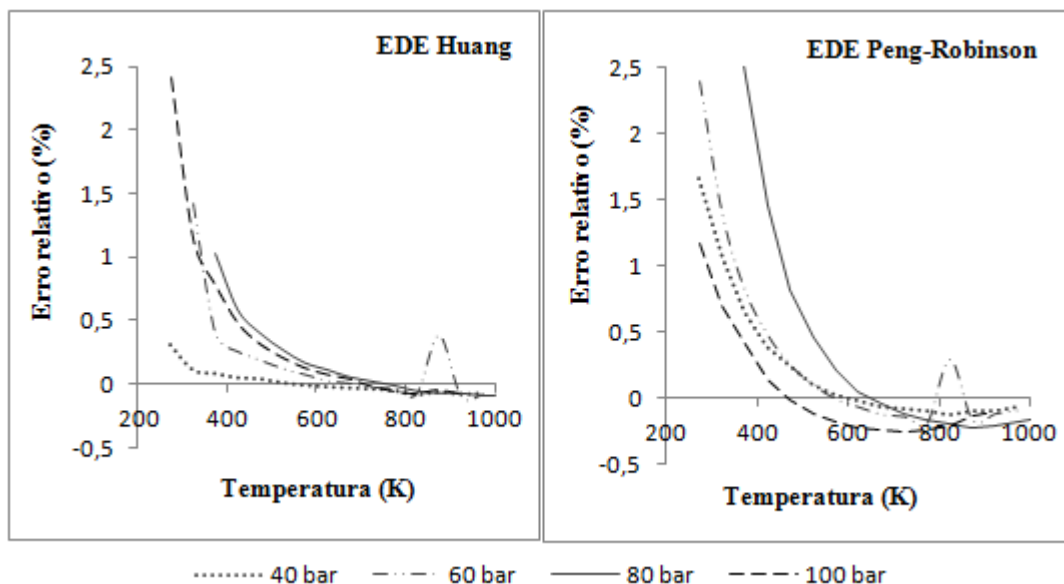


Figura II.8 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE Huang e PR a moderadas pressões (40 bar, 60 bar, 80 bar e 100 bar).

A Figura II.9 mostra uma comparação do erro relativo do volume molar previsto pelas EDE Huang e PR na condição de altas pressões (200 bar, 300 bar, 400 bar e 500 bar). Observa-se que a EDE PR apresenta um melhor desempenho do que a EDE Huang nesta condição, destacando-se ainda mais a baixas temperaturas onde o erro relativo é bem menor. Portanto, a equação Huang não se apresenta adequada nesta faixa, sendo PR a mais eficaz.

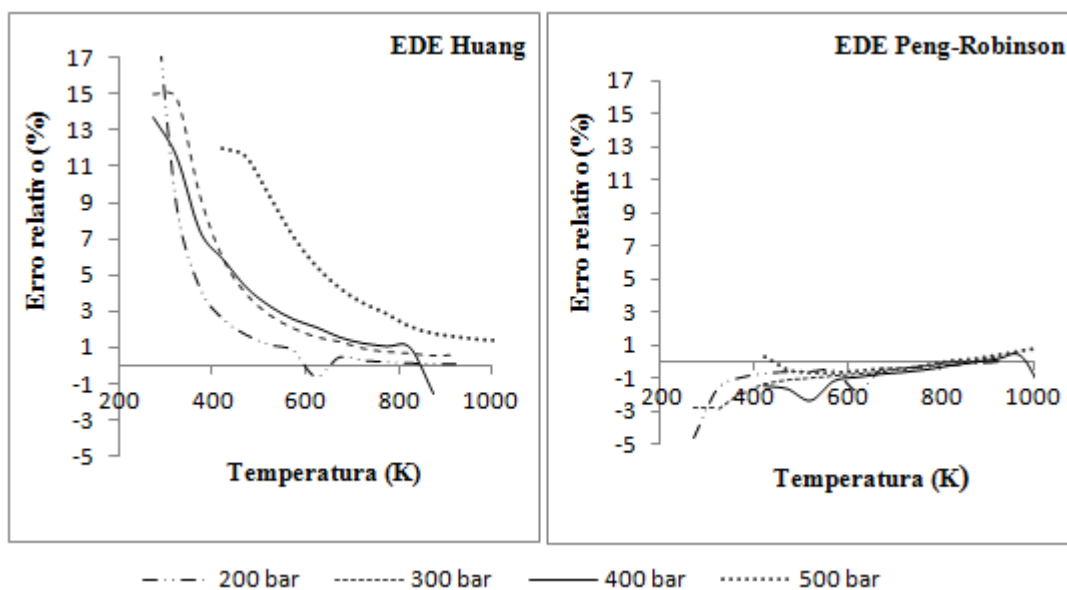


Figura II.9 - Erros relativo do volume molar calculado pelas EDE's Huang e PR a altas pressões (200 bar, 300 bar, 400 bar e 500 bar).

Para verificar se a EDE cúbica PR pode ser utilizada na região supercrítica, comparou-se o seu desempenho em relação à equação mais eficaz nesta condição. A Figura II.10 apresenta a comparação do erro relativo calculado pelas EDE's PR e SP, as quais apresentaram resultados semelhantes nas condições de altas pressões (200 bar, 300 bar, 400 bar e 500 bar). Observa-se que a EDE SP apresenta um erro relativo mais próximo de zero, porém a equação PR também apresenta-se adequada. Logo, confirma-se que a EDE PR pode representar tão bem o comportamento do volume molar do CO₂ quanto a EDE SP na região supercrítica.

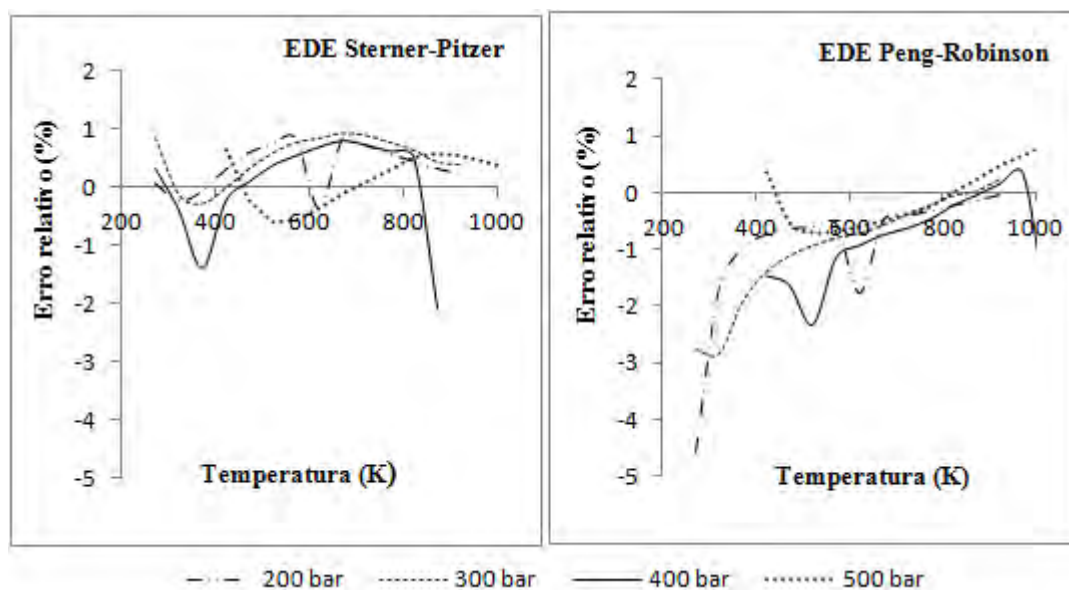


Figura II.10 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's PR e SP a altas pressões (200 bar, 300 bar, 400 bar e 500 bar).

Portanto, de acordo com os resultados preditos pelas EDE SRK, PR, SP, Huang e BMG, observou-se que a EDE Huang foi a mais eficaz na descrição do volume molar do CO₂ nas condições de vapor superaquecido (condição na qual o vapor está aquecido a uma temperatura superior a sua temperatura de saturação a pressão constante). Por outro lado, a EDE SP representou bem o comportamento do CO₂ puro nas condições supercríticas. Vale ressaltar que a EDE PR apresentou um comportamento satisfatório nas fases líquida, gasosa, de equilíbrio líquido-vapor e nas condições supercríticas. A vantagem na utilização desta EDE é ter uma forma funcional mais simples e poder ser solucionada por qualquer método numérico de resolução de polinômio. Por outro lado, as EDE's Huang e SP, por terem uma forma funcional mais complexa que a EDE cúbica PR, requerem a utilização de um método numérico de resolução de equações transcendentais, que muitas vezes pode levar a problemas com a convergência do método adotado.

O comportamento do volume molar calculado pelas EDE's de SRK, PR, BMG, SP e Huang em relação aos dados experimentais disponíveis em Brachthuser *et al.* (1993) e Klimeck *et al.* (2001) é avaliado na sequência. As faixas de temperatura e pressão estudadas por estes autores estão dispostas na Tabela II.14. Vale ressaltar que estes dados foram avaliados separadamente, pois representam apenas as fases líquida e gasosa do CO₂ e a região de equilíbrio líquido-vapor. Devido à diversidade de

utilizações e aplicações do dióxido de carbono, a EDE aqui sugerida deve responder de forma adequada aos valores experimentais nas fases líquida e gasosa, região de equilíbrio líquido-vapor e na condição supercrítica. Adicionalmente, o estudo das EDE's nas fases líquida e gasosa e na região de equilíbrio líquido-vapor é necessário para verificar o potencial do cálculo do volume molar pelas equações multiparamétricas nas condições em que são comumente aplicadas na literatura.

As Tabelas II.17–II.18 apresentam uma comparação dos erros relativo médio e padrão, respectivamente, entre o volume molar calculado pelas EDE's e o volume molar experimental disposto em Brachthuser *et al.* (1993). Os resultados mostram que a EDE PR descreve melhor o comportamento do volume molar do CO₂ puro nas fases líquida e gasosa e região de equilíbrio líquido-vapor, pois os erros relativo médio e padrão determinados são sempre menores em todas as faixas de temperatura analisadas por Brachthuser *et al.* (1993). A equação SRK também apresenta um bom desempenho nestas regiões. Porém, a equação PR apresenta desvios menores do que os calculados por SRK e pelas demais EDE's testadas. Observa-se que a EDE BMG apresenta sempre os maiores desvios.

Tabela II.17 - Erro relativo médio obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Brachthuser *et al.* (1993)

Erro Relativo Médio (%)					
Temperatura (K)	BMG	SRK	PR	SP	Huang
233,15	1,65	1,33	0,86	1,05	1,09
360	1,77	0,14	0,01	3,49	0,99
523	0,43	0,20	0,02	0,33	0,48
Média	1,28	0,55	0,29	1,62	0,85

Tabela II.18 - Erro padrão obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Brachthuser *et al.* (1993)

Erro Padrão (%)					
Temperatura (K)	BMG	SRK	PR	SP	Huang
233,15	8,48	0,13	0,08	0,83	0,94
360	2,04	0,10	0,003	1,59	0,56
523	0,58	0,18	0,01	0,22	0,28
Média	3,70	0,14	0,03	0,88	0,59

O comportamento do volume molar obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais disponíveis em Brachthuser *et al.* (1993) estão representados graficamente na Figura. II.11, que apresenta o volume molar calculado pelas EDE's em função da pressão nas fases líquida e gasosa e região de equilíbrio líquido-vapor.

De acordo com a Figura II.11, observa-se que todas as EDE's apresentam resultados satisfatórios. A EDE PR é a que descreve melhor o comportamento do volume molar nas fases líquida e gasosa e região de equilíbrio líquido-vapor.

Comparativamente, observa-se que a EDE PR apresenta resultados mais adequados do que as EDE's BMG, SP e Huang, caracterizadas como multiparamétricas. Entre estas multiparamétricas, a EDE Huang e SP são mais adequadas para as condições de temperaturas de 233 K e 523 K. Na condição de temperatura de 360 K, a EDE Huang é a mais adequada. Portanto, de maneira geral, a EDE PR é a que melhor representa o comportamento do volume molar do CO₂ na faixa estudada por Brachthuser *et al.* (1993).

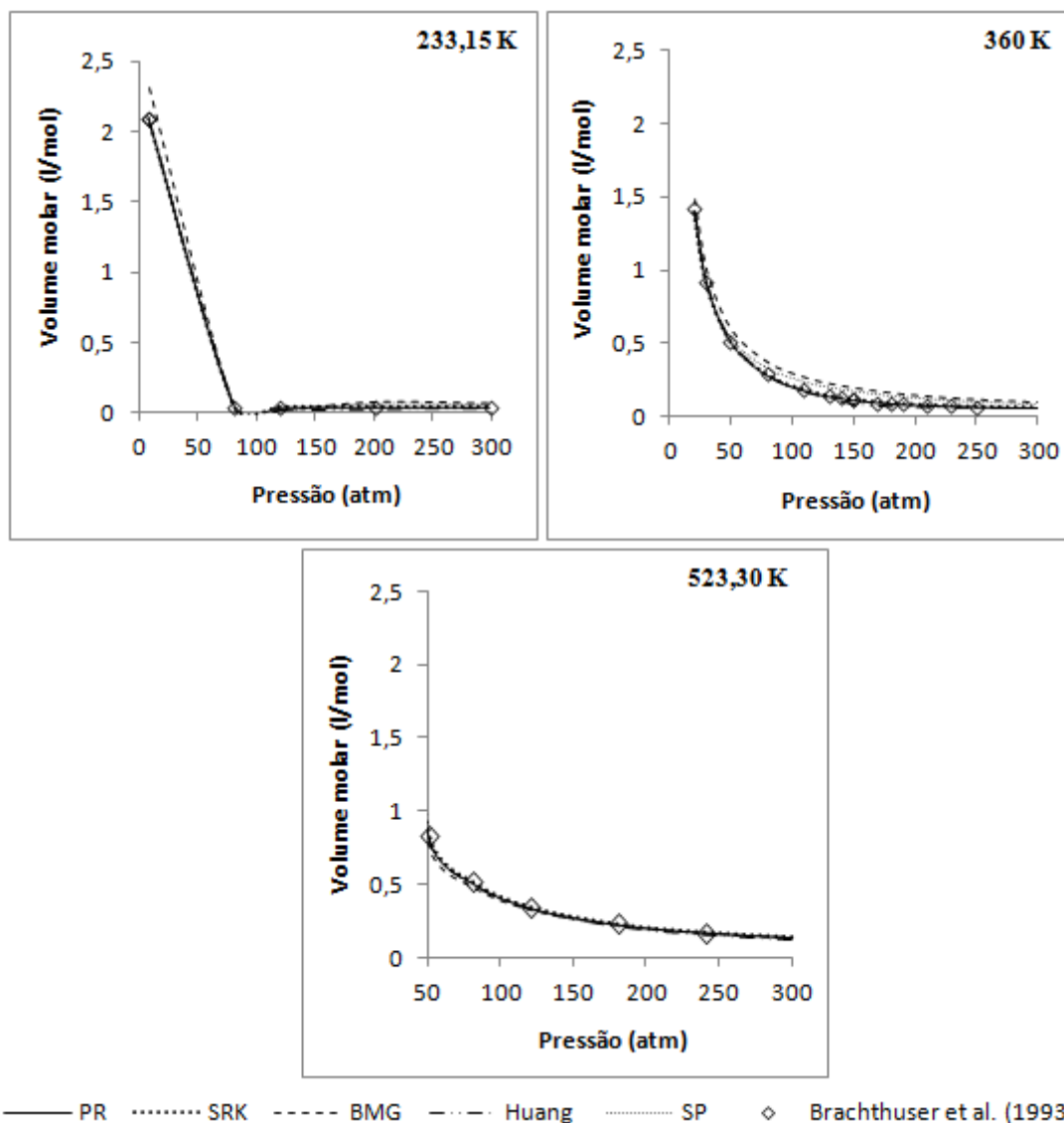


Figura II.11 - Volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang para as isotermas 233 K, 360 K e 523 K (BRACHTHUSER *et al.*, 1993).

As Tabelas II.19–II.20 apresentam uma comparação dos erros relativo médio e padrão, respectivamente, entre o volume molar calculado pelas EDE's e o volume molar experimental disposto em Klimeck *et al.* (1993). Os resultados mostram que a EDE PR também descreve bem o comportamento do volume molar do CO₂ puro nas condições estudadas por Klimeck *et al.* (1993), pois os erros relativo médio e padrão determinados são sempre menores em todas as isotermas disponibilizadas por Klimeck *et al.* (1993).

Observa-se também que a equação SRK apresenta um bom desempenho, porém os seus desvios são maiores do que os valores calculados pela EDE PR. Novamente, observa-se que as equações multiparamétricas não são tão acuradas se exploradas fora

dos limites das condições para as quais foram indicadas. Ressalta-se que a EDE BMG apresenta sempre os maiores desvios não se mostrando adequada para estudo do CO₂ na fase líquida e gasosa e na condição de equilíbrio líquido-vapor.

Tabela II.19 - Erro relativo médio obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Klimeck *et al.* (1993)

Erro Relativo Médio (%)					
Temperatura (K)	BMG	SRK	PR	SP	Huang
280	5,22	1,84	0,19	2,90	3,02
300	1,34	1,46	0,40	10,65	1,60
340	2,10	2,16	0,89	9,13	5,03
390	3,56	0,40	0,07	6,56	0,88
430	1,40	0,21	0,08	5,05	0,35
470	2,25	0,76	0,04	10,98	1,16
Média	2,64	1,14	0,28	7,55	2,01

Tabela II.20 - Erro padrão obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Klimeck *et al.* (1993)

Erro Padrão (%)					
Temperatura (K)	BMG	SRK	PR	SP	Huang
280	5,908	0,209	0,021	0,329	0,343
300	4,048	0,206	0,042	0,320	0,095
340	2,696	0,290	0,119	1,146	0,549
390	1,700	0,243	0,029	2,583	0,572
430	0,992	0,183	0,017	3,055	0,308
470	0,641	0,275	0,033	3,244	0,460
Média	2,664	0,234	0,044	1,779	0,388

Comparativamente, observa-se que a EDE PR apresenta resultados mais adequados do que as EDE's multiparamétricas BMG, SP e Huang. Entre estas três, a

EDE Huang é a mais adequada pois os desvios apresentados, na maioria dos casos, estão mais próximos de zero.

O comportamento do volume molar obtido pelas EDE's em função da pressão para os dados disponíveis em Klimeck *et al.* 2001 estão representados graficamente nas Figuras II.12 e II.13. Observa-se pelas figuras que as EDE's cúbicas PR e SRK descrevem melhor o comportamento do volume molar nestas condições. De maneira geral, a EDE BMG não apresenta resultados satisfatórios na fase líquida e gasosa e região de equilíbrio líquido-vapor pois os desvios obtidos maiores comparativamente as demais EDE's. Portanto, de novo, a EDE PR é a que melhor representa o comportamento do volume molar do CO₂ na faixa estudada por Klimeck *et al.* (2001), isto é, nas fases líquida e gasosa e de equilíbrio líquido-vapor.

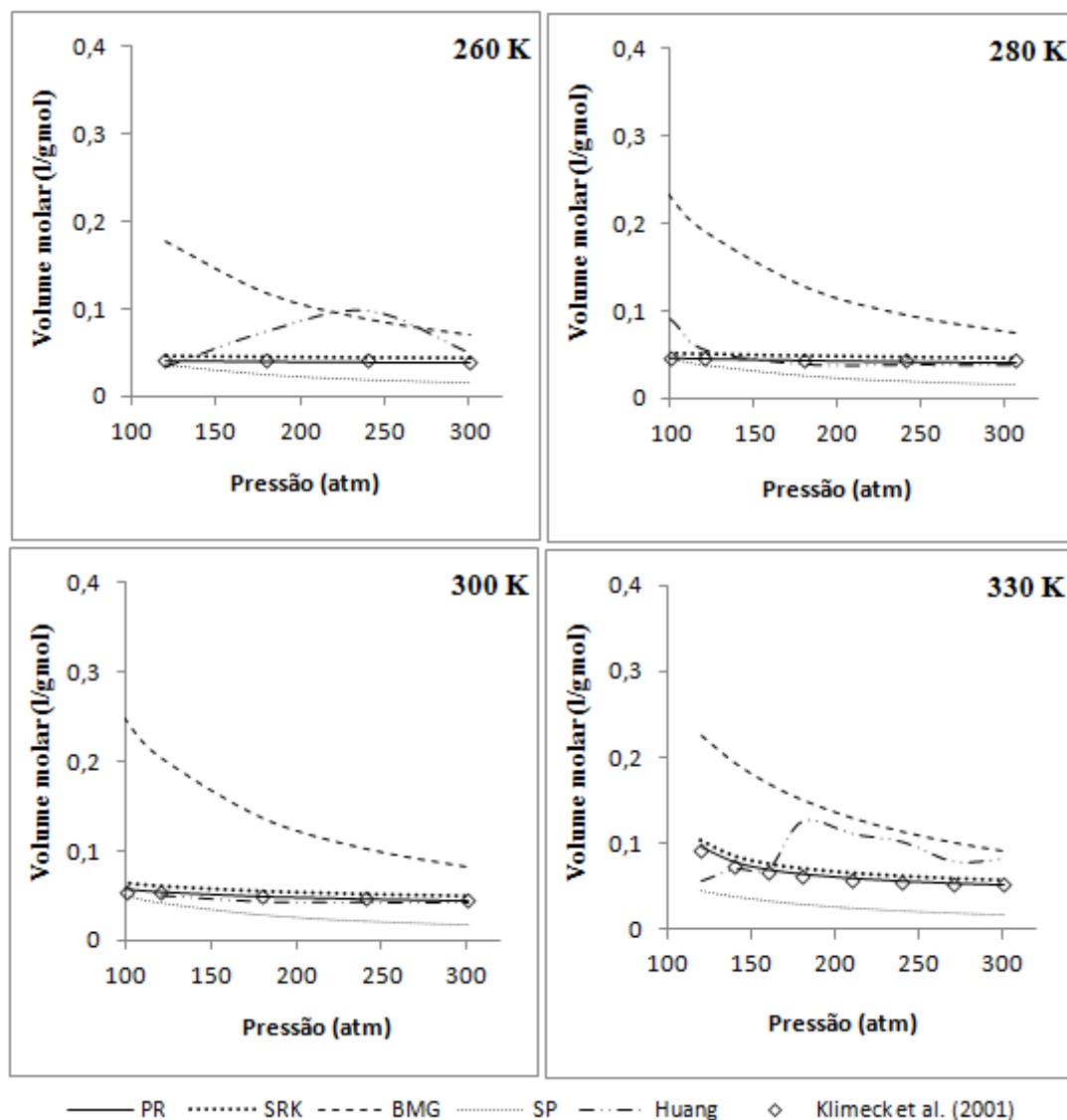


Figura II.12 - Volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang para as isotermas 260 K, 280 K, 300 K e 330 K (KLIMECK *et al.*, 2001).

De modo geral, para todas as condições estudadas neste capítulo, a EDE cúbica PR é a mais adequada para estudar o comportamento do volume molar do CO₂ puro. Portanto, como a EDE PR mostrou-se satisfatória em todas as faixas investigadas neste capítulo, é a mais indicada para investigar o volume molar do CO₂ puro durante o escoamento em tubulações industriais em virtude da sua simplicidade e do seu potencial de cálculo. Estes resultados sustentam o fato desta EDE ser amplamente utilizada na indústria e por muitos pesquisadores em uma diversidade de aplicações, como já ressaltado no estado-da-arte apresentado anteriormente.

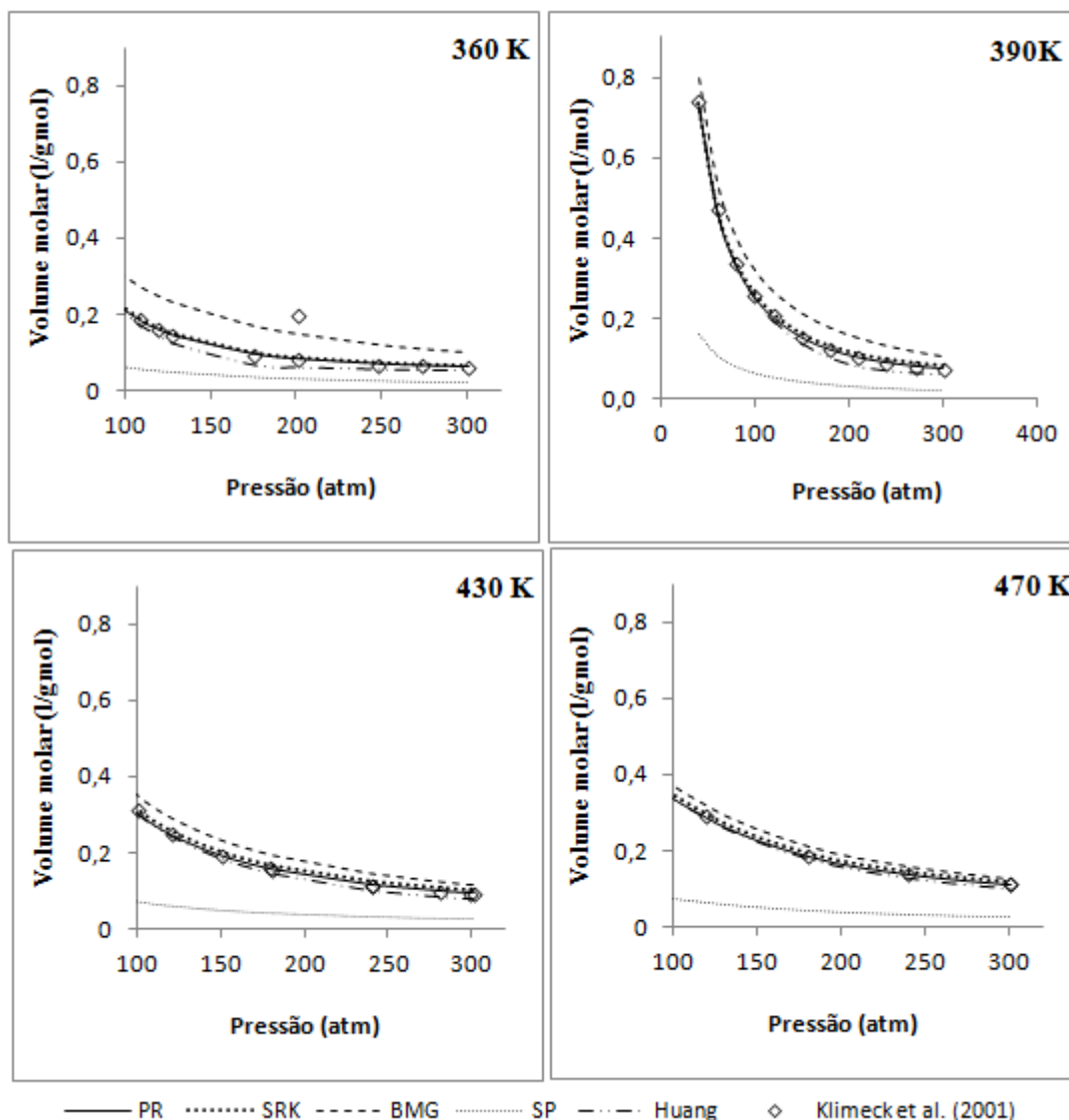


Figura II.13 - Volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang para as isotermas 360 K, 390 K, 430 K e 470 K (KLIMECK *et al.*, 2001).

A Figura II.14 apresenta, de maneira geral, no diagrama $p \times v$ a distribuição das EDE estudadas para as regiões de líquido, de vapor superaquecido, de equilíbrio líquido-vapor e região de fluido supercrítico, de acordo com os resultados obtidos anteriormente.

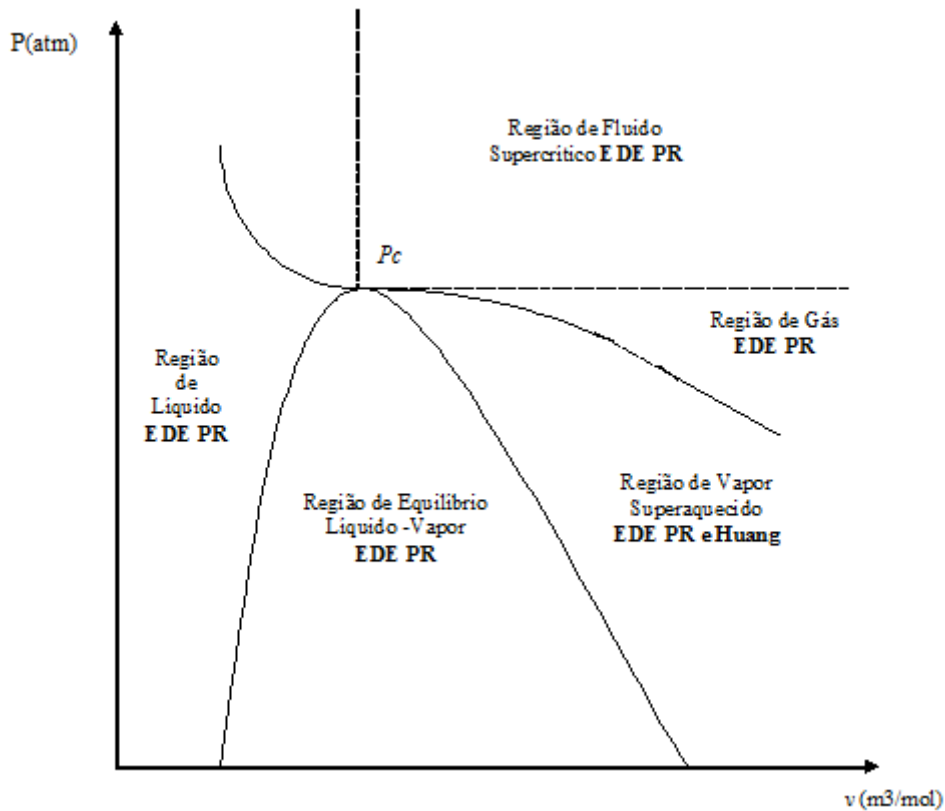


Figura II.14 - Distribuição das EDE's estudadas para as regiões de líquido, vapor, de equilíbrio líquido-vapor e região supercrítica de acordo com o diagrama $p \times v$.

A Figura II.15 apresenta, resumidamente, a distribuição, por faixas de temperatura e pressão, das EDE's que apresentam um melhor desempenho em relação à descrição do volume molar do CO_2 puro. Esta figura mostra a distribuição das EDE's para as regiões de fase líquida, de fase gasosa e de fluido supercrítico, de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases para o CO_2 .

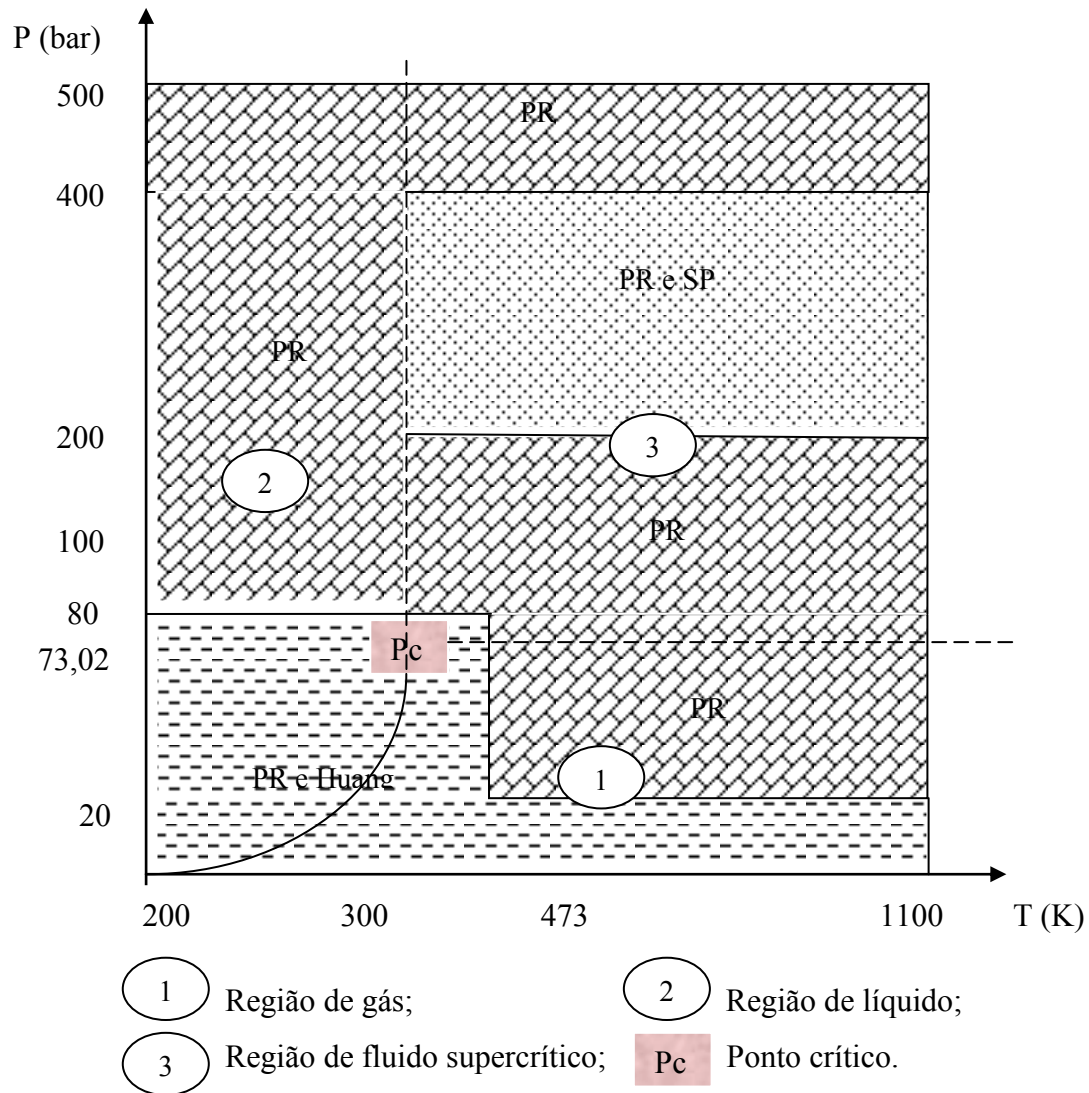


Figura II.15 - Distribuição das EDE's estudadas por faixas de temperatura e pressão de acordo com o diagrama de fases para o CO₂ puro.

II. 7 Conclusões

Neste capítulo foi feita uma apresentação dos processos de obtenção do CO₂ e das suas propriedades físicas. Foram detalhadas as EDE's mais comumente aplicadas na literatura ao estudar o comportamento do volume molar e de outras propriedades termodinâmicas do CO₂.

Foi feita uma revisão da literatura sobre as EDE's desenvolvidas desde 1970 e que vêm sendo comumente aplicadas até os dias atuais em sistemas com o CO₂ puro. Observou-se que muitos autores utilizaram EDE's para análise das propriedades do CO₂, além do volume molar, sobretudo na fase líquida e gasosa, de equilíbrio líquido-vapor e nas condições supercríticas.

O volume molar foi obtido para as EDE's SRK, PR, BMG, SP e Huang, e os resultados foram comparados com dados experimentais da literatura e discutidos com base no erro padrão e no erro relativo. As EDE's Huang e PR representaram o sistema em estudo de forma acurada na fase líquida e gasosa (baixas e moderadas pressões). Em uma parte da região supercrítica (pressões entre 200-400 bar e temperaturas acima de 310 K) as equações SP e PR apresentaram resultados semelhantes. Porém, os desvios apresentados pela equação SP foram menores. De maneira geral, a EDE BMG não apresenta resultados satisfatórios na fase líquida e gasosa, vapor superaquecido e nem de equilíbrio líquido-vapor, onde os desvios obtidos são altos. Para a EDE BMG os desvios tornam-se menores na região supercrítica. Na região de equilíbrio líquido-vapor, fase líquida e gasosa, vapor superaquecido e na condição supercrítica a EDE PR apresentou resultados acurados. Logo, a EDE PR é a equação preferida neste estudo, sobretudo por possuir poucos parâmetros na forma funcional e ser da forma cúbica. A principal vantagem em utilizar esta EDE cúbica é a facilidade de solução comparativamente às EDE's SP e Huang.

Portanto, como a EDE PR representou o comportamento do volume molar do CO₂ puro de forma acurada nas fases líquida e gasosa, região de equilíbrio líquido-vapor e nas condições supercríticas, é a EDE indicada para calcular e monitorar o volume molar do CO₂ puro ao longo do escoamento em tubulações industriais, em virtude do seu potencial de cálculo, da sua simplicidade e da diversidade de métodos de resolução de equações cúbica disponíveis na literatura.

II.A- Erro Relativo Percentual do Volume Molar do CO₂ Puro.

Neste Apêndice serão apresentados os erros relativos determinados pelas EDE's SRK, PR, BMG, SP e Huang em relação aos dados experimentais investigados.

Tabela II.A.1 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a pressão 1-5 atm.

Temperatura (K)	Pressão (atm)	Erro Relativo (%)				
		BMG	SP	PR	SRK	Huang
273	0,99	-0,6745	-0,0077	0,0412	-0,0171	-0,0031
323	0,99	-0,3613	0,0155	0,0664	0,0174	0,0252
373	0,99	-0,2305	-0,0025	0,0352	-0,0062	0,0041
423	0,99	-0,1502	-0,0074	0,0179	-0,0173	-0,0041
473	0,99	-0,0901	0,0004	0,0163	-0,0138	0,0011
523	0,99	-0,0600	-0,0034	0,0058	-0,0201	-0,0045
573	0,99	-0,0400	-0,0061	-0,0015	-0,0240	-0,0083
623	0,99	-0,0200	-0,0017	-0,0003	-0,0199	-0,0047
673	0,99	-0,0100	-0,0028	-0,0034	-0,0207	-0,0062
723	0,99	0,0000	-0,0007	-0,0027	-0,0179	-0,0034
773	0,99	0,0000	-0,0064	-0,0092	-0,0228	-0,0092
823	0,99	0,0000	-0,0136	-0,0172	-0,0279	-0,0165
873	0,99	0,0300	0,0125	0,0089	0,0003	0,0097
923	0,99	0,0200	0,0004	-0,0027	-0,0096	-0,0021
973	0,99	0,0200	-0,0005	-0,0031	-0,0087	-0,0028
1023	0,99	0,0200	-0,0009	-0,0027	-0,0073	-0,0029
273	4,94	-3,5411	-0,0300	0,2046	-0,0931	-0,0026
323	4,94	-1,9888	-0,0597	0,1988	-0,0488	-0,0032
373	4,94	-1,1839	-0,0318	0,1580	-0,0495	0,0096
423	4,94	-0,7354	-0,0183	0,1072	-0,0684	0,0043
473	4,94	-0,4722	-0,0193	0,0583	-0,0918	-0,0109
523	4,94	-0,2908	-0,0078	0,0362	-0,0930	-0,0089
573	4,94	-0,1803	-0,0108	0,0103	-0,1018	-0,0181
623	4,94	-0,0901	0,0013	0,0068	-0,0911	-0,0100
673	4,94	-0,0300	0,0063	0,0016	-0,0844	-0,0074
723	4,94	0,0000	-0,0031	-0,0144	-0,0903	-0,0171
773	4,94	0,0400	0,0083	-0,0071	-0,0743	-0,0063
823	4,94	0,0700	0,0020	-0,0165	-0,0699	-0,0136
873	4,94	0,0999	0,0125	-0,0056	-0,0484	-0,0023
923	4,94	0,0899	-0,0077	-0,0236	-0,0582	-0,0214
973	4,94	0,0899	-0,0126	-0,0254	-0,0535	-0,0250
1023	4,94	0,0899	-0,0143	-0,0237	-0,0467	-0,0255

Tabela II.A.2 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a pressão 10-20 atm (PERRY, 1997).

Temperatura (K)	Pressão (atm)	Erro Relativo (%)				
		BMG	SP	PR	SRK	Huang
273	9,87	-7,5963	-0,0593	0,3778	-0,2354	0,0055
323	9,87	-4,0908	-0,1128	0,4123	-0,0883	0,0108
373	9,87	-2,4170	-0,0818	0,3004	-0,1155	0,0086
423	9,87	-1,4919	-0,0501	0,1982	-0,1523	0,0006
473	9,87	-0,9285	-0,0217	0,1285	-0,1701	-0,0014
523	9,87	-0,5733	-0,0074	0,0751	-0,1817	-0,0083
573	9,87	-0,3311	0,0077	0,0446	-0,1782	-0,0067
623	9,87	-0,1703	0,0124	0,0189	-0,1755	-0,0103
673	9,87	-0,0600	0,0129	-0,0005	-0,1712	-0,0148
723	9,87	0,0300	0,0243	-0,0017	-0,1523	-0,0050
773	9,87	0,0799	0,0172	-0,0163	-0,1498	-0,0142
823	9,87	0,1298	-0,0054	-0,0443	-0,1504	-0,0364
873	9,87	0,1697	-0,0046	-0,0419	-0,1270	-0,0336
923	9,87	0,1896	-0,0052	-0,0375	-0,1064	-0,0316
973	9,87	0,1996	-0,0051	-0,0309	-0,0870	-0,0287
1023	9,87	0,2096	0,0013	-0,0176	-0,0633	-0,0197
273	19,74	-17,7024	0,0991	0,7744	-0,5415	0,3375
323	19,74	-8,7548	-0,2488	0,8268	-0,1980	0,0424
373	19,74	-4,9979	-0,1921	0,5765	-0,2588	0,0214
423	19,74	-3,0397	-0,1240	0,3590	-0,3383	-0,0037
473	19,74	-1,8537	-0,0359	0,2438	-0,3475	0,0131
523	19,74	-1,1531	-0,0230	0,1203	-0,3873	-0,0216
573	19,74	-0,6441	0,0314	0,0849	-0,3546	0,0017
623	19,74	-0,3613	0,0035	-0,0012	-0,3849	-0,0448
673	19,74	-0,1101	0,0362	-0,0055	-0,3424	-0,0225
723	19,74	0,0500	0,0399	-0,0244	-0,3218	-0,0239
773	19,74	0,1498	0,0261	-0,0509	-0,3147	-0,0395
823	19,74	0,0300	-0,2388	-0,3234	-0,5337	-0,3026
873	19,74	0,3587	0,0122	-0,0664	-0,2351	-0,0461
923	19,74	0,0400	-0,3495	-0,4166	-0,5537	-0,4016
973	19,74	0,4083	0,0001	-0,0527	-0,1640	-0,0457
1023	19,74	0,4182	0,0026	-0,0355	-0,1265	-0,0374

Tabela II.A.3 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a pressão 40-60 atm (PERRY, 1997).

		Erro Relativo (%)				
Temperatura (K)	Pressão (atm)	BMG	SP	PR	SRK	Huang
273	39,49	-20,4819	-0,4978	1,6638	-0,4956	0,3064
323	39,49	-10,6929	-0,4467	1,0516	-0,6286	0,1118
373	39,49	-6,2022	-0,2351	0,6508	-0,7255	0,0834
423	39,49	-3,7344	-0,0856	0,3841	-0,7732	0,0509
473	39,49	-2,2181	0,0269	0,2284	-0,7607	0,0426
523	39,49	-1,2658	0,0702	0,1022	-0,7532	0,0115
573	39,49	-0,6239	0,0957	0,0225	-0,7238	-0,0079
623	39,49	-0,1803	0,1080	-0,0283	-0,6841	-0,0195
673	39,49	0,1298	0,1097	-0,0621	-0,6416	-0,0285
723	39,49	0,3488	0,1045	-0,0844	-0,5990	-0,0363
773	39,49	0,6162	0,0856	-0,1052	-0,5154	-0,0475
823	39,49	0,7247	0,0373	-0,1330	-0,4639	-0,0812
873	39,49	0,8133	0,0422	-0,0987	-0,3675	-0,0604
923	39,49	0,8232	0,0103	-0,0983	-0,3179	-0,0772
973	39,49	0,8330	0,0041	-0,0725	-0,2524	-0,0699
1023	39,49	0,833	0,0041	-0,0725	-0,2524	-0,0699
273	59,23	-37,6652	-0,5256	2,3903	-1,0561	1,4210
323	59,23	-17,1921	-0,6719	1,3843	-1,1386	0,3926
373	59,23	-9,5170	-0,3510	0,8097	-1,2203	0,2579
423	59,23	-5,5632	-0,0859	0,4742	-1,2200	0,1912
473	59,23	-3,2631	0,0662	0,2475	-1,1964	0,1251
523	59,23	-1,8123	0,1532	0,1015	-1,1460	0,0779
573	59,23	-0,8675	0,1835	-0,0076	-1,0964	0,0301
623	59,23	-0,2104	0,2038	-0,0663	-1,0238	0,0085
673	59,23	0,2295	0,1892	-0,1212	-0,9683	-0,0245
723	59,23	0,5569	0,1862	-0,1390	-0,8921	-0,0314
773	59,23	0,9214	0,1276	-0,1843	-0,7864	-0,0756
823	59,23	1,5845	0,5626	0,2937	-0,1909	0,3861
873	59,23	1,2053	0,0526	-0,1661	-0,5628	-0,0984
923	59,23	1,2638	0,0482	-0,1171	-0,4419	-0,0774
973	59,23	1,2638	0,0229	-0,0912	-0,3578	-0,0803
1023	59,23	1,2638	0,02289	-0,0912	-0,358	-0,0803

Tabela II.A.4 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a pressão 80-100 atm (PERRY, 1997).

Temperatura (K)	Pressão (atm)	Erro Relativo (%)				
		BMG	SP	PR	SRK	Huang
323	78,97	-67,1961	0,3593	2,5115	-2,4088	8,2781
373	78,97	-24,6572	-0,8217	1,4504	-1,8955	1,0243
423	78,97	-12,9433	-0,4414	0,8240	-1,8264	0,5821
473	78,97	-7,3768	-0,0933	0,4548	-1,7451	0,3972
523	78,97	-4,2427	0,1209	0,2138	-1,6576	0,2679
573	78,97	-2,3227	0,2264	0,0427	-1,5740	0,1631
623	78,97	-1,0509	0,2948	-0,0496	-1,4612	0,1095
673	78,97	-0,2104	0,3029	-0,1276	-1,3703	0,0513
723	78,97	0,3786	0,2990	-0,1698	-1,2706	0,0179
773	78,97	0,7838	0,2735	-0,2031	-1,1831	-0,0148
823	78,97	1,2736	0,2107	-0,2301	-1,0158	-0,0591
873	78,97	1,5263	0,1581	-0,2155	-0,8525	-0,0754
923	78,97	1,6522	0,1178	-0,1791	-0,6994	-0,0765
973	78,97	1,6813	0,0623	-0,1584	-0,5855	-0,0956
1023	78,97	1,6909	0,0377	-0,1112	-0,4627	-0,0884
373	98,72	-33,0849	-0,7765	1,1740	-2,9480	2,4147
423	98,72	-16,4144	-0,4823	0,6900	-2,5402	1,1332
473	98,72	-9,0513	-0,0216	0,4172	-2,2535	0,7783
523	98,72	-5,1414	0,1851	0,1348	-2,1365	0,4813
573	98,72	-2,7432	0,3274	-0,0220	-1,9850	0,3172
623	98,72	-1,1941	0,3983	-0,1214	-1,8371	0,2098
673	98,72	-0,1603	0,4158	-0,1899	-1,7020	0,1297
723	98,72	0,5569	0,4113	-0,2261	-1,5673	0,0783
773	98,72	1,0587	0,3892	-0,2453	-1,4409	0,0426
823	98,72	1,6522	0,3103	-0,2618	-1,2231	-0,0172
873	98,72	1,9416	0,2264	-0,2503	-1,0318	-0,0551
923	98,72	2,0760	0,1565	-0,2168	-0,8569	-0,0741
973	98,72	2,1622	0,1394	-0,1336	-0,6600	-0,0438
1023	98,72	2,1335	0,0671	-0,1131	-0,5473	-0,0747

Tabela II.A.5 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a pressão 200-300 atm (PERRY, 1997).

Temperatura (K)	Pressão (atm)	Erro Relativo (%)				
		BMG	SP	PR	SRK	Huang
373	197,43	-69,7505	0,0604	-4,5842	-11,5356	21,8870
423	197,43	-30,7019	-0,2454	-1,6630	-7,0862	8,8779
473	197,43	-15,6203	-0,0735	-0,9703	-5,5016	4,3490
523	197,43	-8,0731	0,3012	-0,7282	-4,6140	2,6184
573	197,43	-3,7344	0,5934	-0,6255	-4,0122	1,7379
623	197,43	-1,0611	0,7412	-0,6001	-3,5856	1,1939
673	197,43	0,7247	0,8406	-0,5454	-3,1975	0,8835
723	197,43	0,6951	-0,3799	-1,7667	-4,1671	-0,5748
773	197,43	2,7427	0,8327	-0,4776	-2,6071	0,5147
823	197,43	3,7165	0,7200	-0,3993	-2,1355	0,3324
873	197,43	4,1778	0,5756	-0,3151	-1,7448	0,2306
923	197,43	4,3794	0,4443	-0,2171	-1,4019	0,1792
973	197,43	4,4251	0,3209	-0,1265	-1,1122	0,1414
1023	197,43	4,3977	0,2271	-0,0271	-0,8483	0,1267
373	296,15	-55,7632	0,8696	-2,7582	-11,1264	15,0427
423	296,15	-31,1819	-0,1171	-2,8302	-9,5582	14,8186
473	296,15	-16,0227	-0,2730	-1,9195	-7,6336	9,4120
523	296,15	-7,5963	-0,0107	-1,4007	-6,3805	5,8799
573	296,15	-2,6062	0,3258	-1,1106	-5,5089	3,9183
623	296,15	0,5272	0,5933	-0,9332	-4,8527	2,7585
673	296,15	2,5911	0,7777	-0,7978	-4,3132	2,0409
723	296,15	3,9570	0,8505	-0,7175	-3,8872	1,5443
773	296,15	4,9610	0,9371	-0,5719	-3,4390	1,2772
823	296,15	6,0856	0,8997	-0,3909	-2,7597	0,9116
873	296,15	6,6032	0,7807	-0,2250	-2,1985	0,7218
923	296,15	6,8120	0,6515	-0,0553	-1,7080	0,6310
973	296,15	6,7686	0,4460	0,0254	-1,3639	0,5034
1023	296,15	6,7599	0,3992	0,2417	-0,9258	0,5425

Tabela II.A.6 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a pressão 400-500 atm (PERRY, 1997).

Temperatura (K)	Pressão (atm)	Erro Relativo (%)				
		BMG	SP	PR	SRK	Huang
423	394,87	-21,4329	0,3382	-1,4745	-8,9884	13,7077
473	394,87	-11,1729	-0,3819	-1,6342	-8,1305	11,5399
523	394,87	-5,1746	-1,3866	-2,3373	-8,1292	7,4385
573	394,87	0,2991	-0,2217	-1,1631	-6,2927	5,8775
623	394,87	3,2882	0,1082	-0,9400	-5,5569	4,3201
673	394,87	5,2941	0,3921	-0,7565	-4,9335	3,3027
723	394,87	6,6206	0,5573	-0,6436	-4,4395	2,5809
773	394,87	7,5786	0,7123	-0,4846	-3,9429	2,1362
823	394,87	8,6591	0,8129	-0,2398	-3,1320	1,5826
873	394,87	9,0909	0,7387	-0,0581	-2,4942	1,2588
923	394,87	9,2229	0,6325	0,1381	-1,9219	1,0953
973	394,87	9,1900	0,5245	0,3389	-1,4066	1,0166
1023	394,87	6,7599	-2,0950	-1,9835	-3,5008	-1,5259
423	493,58	-9,9143	0,6635	0,3470	-7,6439	11,9632
473	493,58	-3,9393	-0,2078	-0,5366	-7,5674	11,5252
523	493,58	0,9509	-0,5786	-0,7013	-6,9805	9,3918
573	493,58	4,4343	-0,5640	-0,6739	-6,3413	7,2051
623	493,58	6,8381	-0,3665	-0,5932	-5,7410	5,5240
673	493,58	8,4919	-0,1231	-0,4934	-5,1891	4,3260
723	493,58	9,6413	0,1108	-0,3728	-4,6687	3,4966
773	493,58	10,4344	0,3003	-0,2450	-4,1847	2,9185
823	493,58	11,3239	0,5222	0,0066	-3,3250	2,2155
873	493,58	11,6452	0,5656	0,2299	-2,6028	1,8291
923	493,58	11,6920	0,5452	0,4706	-1,9449	1,6389
973	493,58	11,5279	0,4311	0,6495	-1,4146	1,4869
1023	493,58	11,3003	0,3350	0,8486	-0,9150	1,4142

Tabela II.A.7 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais disponíveis em Brachthuser *et al.* (1993)

Erro Relativo (%)						
Temperatura (K)	Pressão (atm)	PR	SRK	BMG	SP	Huang
233,15	8,29	1,13	0,54	9,90	1,09	1,50
233,15	8,32	1,15	0,55	9,92	1,07	1,52
233,15	81,14	4,46	7,96	39,19	45,27	25,05
233,15	120,13	4,73	7,51	58,59	62,73	59,97
233,15	299,22	5,51	6,18	71,45	54,30	26,25
360	20,01	2,10	1,22	4,28	6,15	1,48
360	30,01	2,45	1,12	7,44	3,30	1,58
360	50,03	3,04	0,81	14,67	3,20	1,89
360	80,05	3,47	0,12	28,32	15,49	3,20
360	110,07	2,67	2,17	46,28	31,65	7,73
360	130,08	1,01	4,53	60,20	44,18	15,84
360	140,08	0,09	5,96	67,02	50,32	22,01
360	150,08	1,25	7,44	73,22	55,90	26,85
360	150,08	1,26	7,45	73,23	55,91	26,85
360	170,12	3,12	9,93	82,04	63,84	27,52
360	180,10	3,67	10,77	84,29	65,86	26,08
360	190,11	3,98	11,33	85,24	66,72	24,47
360	210,10	3,99	11,80	84,03	65,62	21,50
360	230,15	3,55	11,71	80,14	62,13	19,11
360	250,16	2,91	11,35	74,91	57,42	17,24
360	300,17	1,20	10,09	60,23	44,21	14,06
523,3	11,00	1,40	1,12	0,69	10,62	1,31
523,3	51,03	1,53	0,29	1,50	8,65	1,37
523,3	81,03	1,47	0,42	3,01	7,29	1,55
523,3	121,07	1,24	1,42	4,71	5,76	2,04
523,3	181,06	0,67	2,94	6,45	4,20	3,34
523,3	241,14	0,13	4,24	6,94	3,75	5,20
523,3	301,14	0,25	5,22	6,22	4,41	7,10

Tabela II.A.8 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a isoterma 240-300K (KLIMECK *et al.*, 2001).

Temperatura (K)	Pressão (atm)	Erro Relativo (%)				
		PR	SRK	BMG	SP	Huang
240	240,87	5,26	6,56	113,21	57,36	75,61
240	300,98	5,50	6,16	72,41	65,52	223,27
260	240,47	4,76	6,99	117,99	56,40	140,61
260	300,88	5,20	6,37	76,77	64,65	23,14
280	240,34	3,76	7,80	119,27	56,15	13,92
280	306,34	4,73	6,60	75,66	64,87	12,98
300	5,04	1,60	1,33	1,20	79,76	1,38
300	5,04	1,60	1,33	1,20	79,76	1,38
300	15,05	2,17	1,33	6,94	78,61	1,54
300	20,24	2,47	1,31	10,40	77,92	1,65
300	30,38	3,07	1,25	18,48	76,30	1,99
300	40,19	3,67	1,13	28,81	74,24	2,70
300	50,73	4,36	0,88	45,01	71,00	4,78
300	59,52	5,01	0,48	68,12	66,38	13,83
300	300,50	2,37	8,77	80,49	63,90	9,61

Tabela II.A.9 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a isoterma 313-330K (KLIMECK *et al.*, 2001).

Erro Relativo (%)						
Temperatura (K)	Pressão (atm)	PR	SRK	BMG	SP	Huang
313	50,46	4,10	1,07	32,61	73,48	3,00
313	74,14	5,38	0,26	77,78	64,44	20,90
313	210,32	0,24	11,03	135,77	52,85	13,02
313	240,28	0,86	9,91	112,09	57,58	11,82
313	270,41	1,73	9,01	92,77	61,45	10,89
313	300,58	2,44	8,27	76,80	64,64	10,16
323,15	100,47	0,00	6,31	133,78	53,24	52,73
323,15	240,25	0,28	10,63	107,06	58,59	12,48
323,15	270,66	0,78	9,61	89,26	62,15	27,01
323,15	300,59	1,62	8,77	74,51	65,10	28,60
330	120,01	4,50	11,62	144,30	51,14	40,00
330	210,36	2,48	12,35	121,54	55,69	91,06
330	240,42	1,03	11,05	102,72	59,46	82,45
330	270,52	0,12	9,98	86,45	62,71	45,94
330	300,47	1,05	9,10	72,58	65,48	55,89

Tabela II.A.10 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a isoterma 340-390K (KLIMECK *et al.*, 2001).

Erro Relativo (%)						
Temperatura (K)	Pressão (atm)	PR	SRK	BMG	SP	Huang
340	89,38	55,59	53,45	30,20	86,04	57,05
340	101,94	3,08	2,19	66,55	66,69	14,87
340	115,47	0,91	4,99	86,99	62,60	46,19
340	121,76	1,59	7,83	98,27	60,35	43,87
340	252,03	1,54	11,09	89,83	62,03	70,79
340	397,86	10,10	0,95	27,33	74,53	16,26
360	89,38	3,40	0,59	33,41	73,32	4,06
360	109,31	2,72	2,09	45,76	70,85	7,54
360	119,93	1,98	3,21	53,03	69,39	10,97
360	127,87	1,26	4,21	58,61	68,28	14,64
360	175,41	3,43	10,39	83,37	63,33	26,81
360	201,84	4,05	11,68	84,92	63,02	22,67
360	201,88	57,68	54,57	24,79	84,96	68,54
360	247,64	2,99	11,39	75,60	64,88	17,46
360	274,21	2,07	10,75	67,90	66,42	15,51
360	300,86	1,17	10,06	60,02	68,00	14,04
390	40,19	2,40	0,83	7,35	78,53	1,61
390	60,27	2,72	0,39	12,38	77,52	1,92
390	80,28	2,82	0,24	17,88	76,42	2,49
390	99,90	2,65	1,09	23,70	75,26	3,47
390	120,01	2,15	2,21	29,95	74,01	5,18
390	150,45	0,81	4,37	39,21	72,16	9,69
390	180,25	0,80	6,65	46,53	70,69	15,65
390	210,40	2,05	8,49	50,57	69,89	19,32
390	239,76	2,57	9,50	50,97	69,81	19,48
390	270,56	2,48	9,83	48,54	70,29	18,24
390	300,69	2,01	9,69	44,47	71,11	16,81

Tabela II.A.11 - Erro relativo do volume molar calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para a isoterma 430-470K (KLIMECK *et al.*, 2001).

Temperatura (K)	Pressão (atm)	Erro Relativo (%)				
		PR	SRK	BMG	SP	Huang
430	40,19	1,86	0,52	4,55	79,09	1,34
430	40,50	2,01	0,65	4,44	79,11	1,48
430	51,02	2,11	0,42	6,01	78,80	1,58
430	80,07	2,21	0,36	10,46	77,91	2,03
430	80,09	2,21	0,36	10,47	77,91	2,03
430	100,19	2,10	1,04	13,58	77,28	2,57
430	120,61	1,83	1,82	16,68	76,66	3,39
430	151,06	1,18	3,16	21,00	75,80	5,20
430	180,09	0,41	4,49	24,39	75,12	7,58
430	180,61	0,40	4,52	24,44	75,11	7,63
430	240,05	1,02	6,85	28,05	74,39	12,81
430	240,29	1,03	6,86	28,06	74,39	12,83
430	280,63	1,47	7,79	27,67	74,47	14,76
430	298,93	1,51	8,02	26,86	74,63	15,11
430	301,03	1,51	8,04	26,75	74,65	15,13
470	40,34	1,76	0,58	2,52	79,50	1,41
470	80,17	1,82	0,41	6,28	78,74	1,77
470	120,32	1,54	1,60	9,77	78,05	2,61
470	180,70	0,67	3,58	13,87	77,23	4,96
470	240,25	0,25	5,35	15,77	76,85	8,15
470	300,20	0,78	6,51	15,21	76,96	10,91
470	300,74	0,78	6,52	15,20	76,96	10,93

**Capítulo III – Expansão Joule-Thomson e
Temperatura Final de Estrangulamento do
Dióxido de Carbono Puro**

III.1 Introdução

A utilização de equações de estado (EDE) é muito importante para o monitoramento de processos como o escoamento compressível. Entretanto, estas equações devem ser testadas adequadamente antes de serem aplicadas. O principal objetivo deste capítulo é descrever o efeito Joule-Thomson para o dióxido de carbono puro utilizando EDE's e destacar a importância do estudo desta propriedade para o escoamento compressível em tubulações industriais. Neste contexto, são apresentados alguns conceitos básicos para o entendimento do assunto e as deduções realizadas até chegar ao coeficiente Joule-Thomson para todas as EDE's utilizadas nesta dissertação. São mostrados ainda os resultados de simulação desta propriedade aplicada ao escoamento de CO₂ puro, que são comparados com dados disponíveis na literatura.

A seção III.2 apresenta uma fundamentação teórica sobre o efeito Joule-Thomson e suas importância. A seção III.3 deste capítulo apresenta uma revisão da literatura. Na seção III.4. são apresentadas as expressões utilizadas para o estudo do efeito Joule-Thomson a partir de EDE. É proposta uma abordagem de cálculo da temperatura final de estrangulamento a partir da utilização da propriedade residual. Na seção III.5 são apresentados os resultados obtidos a partir de simulação computacional. Por fim, este capítulo se encerra na seção III.6 onde é apresentada uma breve conclusão deste capítulo.

III.2 Expansão Joule-Thomson

Quando um gás é submetido a um processo de estrangulamento, ocorre uma expansão que pode ser considerada adiabática sem a realização de trabalho externo, propiciando uma variação de temperatura, efeito conhecido como expansão Joule-Thomson. O processo de estrangulamento é irreversível e ocorre quando um gás, escoando estacionariamente em um tubo, passa por uma obstrução, como uma válvula parcialmente aberta ou por um plugue poroso (HOUGEN, 1973). A Figura III.1 ilustra o comportamento de um fluido escoando em uma tubulação ao passar por um dispositivo de estrangulamento.

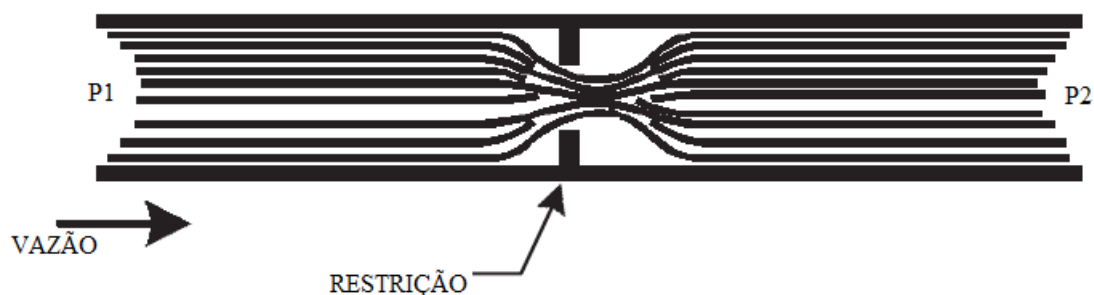


Figura III.1 - Representação do comportamento do fluido ao passar por uma restrição (RODRIGUES, 2011).

De acordo com a Figura III.1, observa-se uma redução na área de seção transversal do tubo durante o estrangulamento. A vazão através da obstrução só é favorecida se existir um diferencial de pressão entre a entrada e a saída do dispositivo de estrangulamento. Desta forma, como ilustra a Figura III.2, a condição que favorece a movimentação do fluido através da obstrução ou da válvula de controle é a pressão de entrada (P_1) que é maior do que a pressão na saída (P_2).

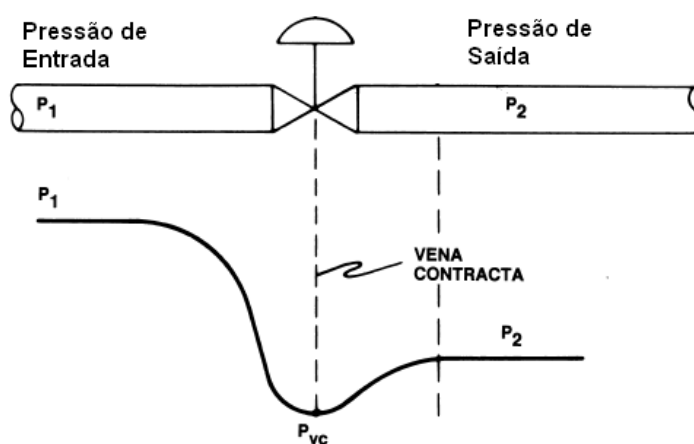


Figura III.2 - Perfil da pressão do fluido na entrada e na saída da válvula (RODRIGUES, 2011).

A passagem do fluido através de uma restrição provoca a diminuição da pressão e o aumento de velocidade do fluido, como mostra a Figura III.3. Porém, ao contrário da pressão, a velocidade do fluido restabelece o mesmo valor da entrada ao sair da restrição.

A pressão de saída só é recuperada em processos reversíveis que neste caso é absolutamente impossível de ocorrer. Vale ressaltar que o ponto onde a área de vazão e a pressão diminuem ocasionando um aumento na velocidade do fluido é tecnicamente chamado de Vena Contracta (RODRIGUES, 2011).

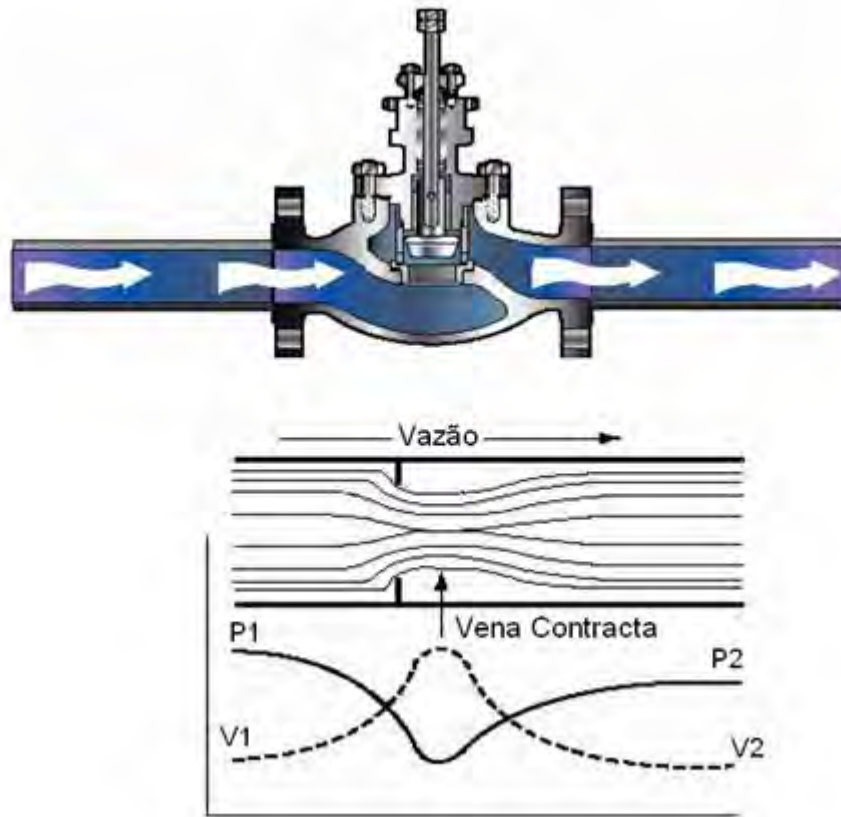


Figura III.3 - Comportamento da velocidade (V) e da pressão (P) durante o estrangulamento (RODRIGUES, 2011).

Experimentalmente, o estrangulamento de um fluido conduz a uma temperatura final que pode ser maior ou menor do que o valor inicial, dependendo da natureza do gás, do valor da temperatura antes do estrangulamento e da queda de pressão.

Joule foi o primeiro a estudar experimentalmente os efeitos das mudanças de estado a temperatura constante e, para isso, construiu um sistema de vidro, composto por dois balões separados por uma válvula (veja Figura III.4). Um dos balões foi preenchido com ar. No outro balão foi feito vácuo e, a seguir, todo o recipiente foi imerso em água, cuja temperatura foi monitorada por um termômetro. Ao abrir a válvula, ocorreu uma expansão do ar retido, que passou a ocupar também o outro recipiente. Porém, como a

expansão é livre (contra o vácuo) o trabalho realizado é zero. Assim, caso houvesse variação na energia interna do gás pela mudança de volume, esta deveria se refletir na temperatura da água, mas, como não foi observada nenhuma mudança na temperatura, Joule concluiu que a energia interna não havia variado e, portanto, esta dependeria somente da temperatura do gás. Essa é a Lei de Joule: “a energia interna de um gás depende somente de sua temperatura”. Vale ressaltar que essa lei é válida para gases ideais, onde as forças de interação são desprezadas (FISHBANE *et al.*, 1993).

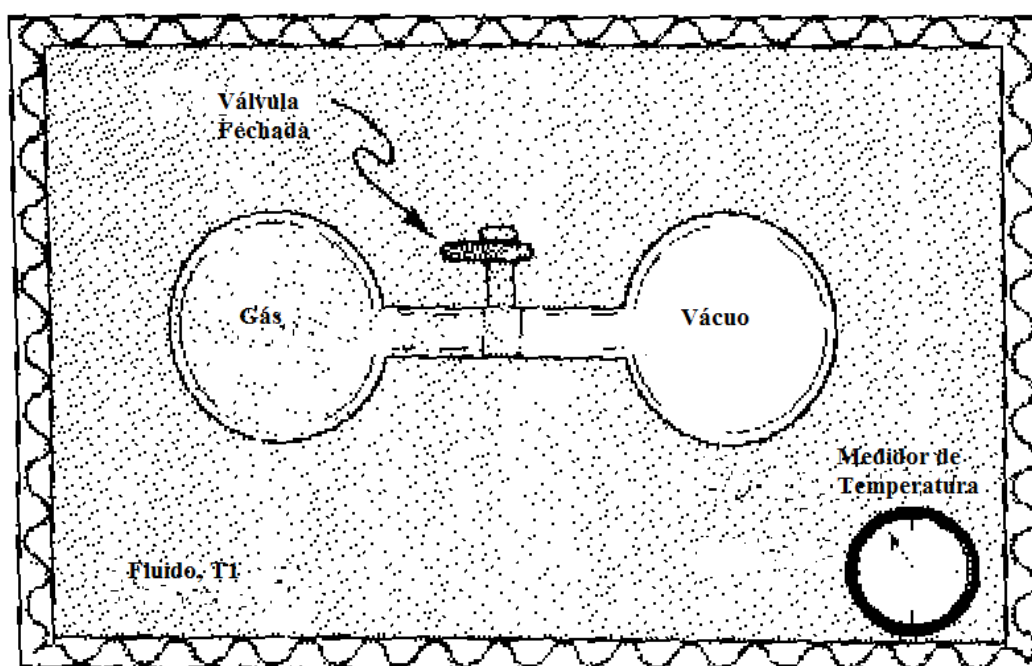


Figura III.4 - Representação do experimento de Joule (FISHBANE *et al.*, 1993).

Posteriormente, o próprio Joule, juntamente com William Thomson, repetiu esse experimento, mostrando que $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ é uma grandeza muito pequena e usualmente positiva. No primeiro experimento feito por Joule não se chegou a esta conclusão porque as capacidades caloríficas do vidro e da água eram grandes demais frente à variação de temperatura provocada pela mudança no volume do gás (FISHBANE *et al.*, 1993).

Joule e William Thomson realizaram o experimento visando aprimorar o original feito por Joule. Na prática, o experimento consistiu em tomar um recipiente isolado termicamente e dotá-lo de uma obstrução que restringia o fluxo de gás. Desse modo, o gás de um dos lados da obstrução apresentava-se a alta pressão e, do lado oposto, a uma

pressão menor. Tanto a temperatura quanto a pressão do gás foram medidas em ambos os lados do sistema.

Aos dispositivos de qualquer tipo que restringem o escoamento de um fluido e causam, por isso, uma queda de pressão no fluido, dá-se o nome de restrição. Ao contrário das turbinas, as restrições produzem uma queda de pressão sem, no entanto, fornecer trabalho ao sistema. A queda de pressão é muitas vezes acompanhada de uma grande redução na temperatura e, por isso, utiliza-se comumente válvulas de expansão nos frigoríficos e aparelhos de ar condicionado. Estes dispositivos são normalmente de pequenas dimensões, e o escoamento através deles pode ser considerado adiabático ($Q=0$), pois não há nem tempo nem área suficiente para que ocorram trocas de calor significativas. Também não há trabalho realizado ($W=0$). A variação de energia potencial, se existir, é muito pequena ($\Delta E_p=0$). Apesar de, às vezes, a velocidade de saída do fluido ser muito maior do que a de entrada, o aumento da energia cinética é insignificante ($\Delta E_c=0$) (FISHBANE *et al.*, 1993). Então, a equação da conservação da energia (primeira lei da termodinâmica) para este dispositivo se reduz a:

$$Q - W = \Delta h + \Delta E_p + \Delta E_c, \quad \text{III.1}$$

$$\Delta h = 0 \rightarrow h_2 = h_1, \quad \text{III.2}$$

onde Q é a quantidade de calor, W é o trabalho, Δh é a variação de entalpia no sistema, ΔE_p é a variação da energia potencial e ΔE_c é a variação da energia cinética. Conclui-se que os valores da entalpia do fluido na entrada e na saída de uma restrição são os mesmos, de modo que estes processos são chamados de isoentálpicos.

Se o fluido se comportar como um gás ideal, $h=h(T)$, a sua temperatura terá que permanecer constante durante o processo de expansão através de uma válvula parcialmente aberta ou de um plugue poroso.

A variação da temperatura que resulta da expansão livre de um gás real num processo contínuo determina-se mediante o princípio de que tal processo ocorre a entalpia constante (SMITH e VAN NESS, 2007). O cálculo da taxa de variação da temperatura com a pressão, à entalpia constante, é representado pelo coeficiente Joule-Thomson. O coeficiente Joule-Thomson é definido por:

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h, \quad \text{III.3}$$

onde μ_{JT} é o coeficiente Joule-thomson, T é a temperatura, p a pressão e h a entalpia.

O coeficiente de Joule-Thomson é um parâmetro importante para um processo de estrangulamento em regime permanente através de uma restrição com conseqüente queda de pressão. Quando o valor do coeficiente Joule-Thomson for positivo ($\mu_{JT} > 0$), o fluido sofrerá um efeito de resfriamento ao passar por um dispositivo de estrangulamento. Analogamente, quando o valor do coeficiente Joule-Thomson for negativo ($\mu_{JT} < 0$), o fluido sofrerá um efeito de aquecimento ao passar por uma obstrução. Por outro lado, para uma dada queda de pressão, quando o valor do coeficiente Joule-Thomson for nulo ($\mu_{JT} = 0$), obtém-se geometricamente a curva de inversão. O significado físico da curva de inversão será detalhado no próximo capítulo.

O processo de estrangulamento de um gás pode ser utilizado na obtenção de informações experimentais sobre propriedades do fluido, tais como volumes específicos, calor específico isobárico, calor específico isocórico e entalpia, utilizando EDE's. Sob condições termodinâmicas apropriadas, esta expansão produz um resfriamento no gás e eventualmente a sua liquefação. Neste contexto, é possível que um ou mais de um dos componentes de uma mistura gasosa possam passar para a fase líquida durante o processo de estrangulamento. Tal liquefação pode permitir um meio de separar componentes em uma mistura gasosa.

III.3 Revisão da Literatura

Estudos feitos na literatura mostram que pesquisadores têm utilizado o coeficiente Joule-Thomson e a curva de inversão como uma alternativa para investigar o comportamento de fluidos quando submetidos a uma variação de pressão numa expansão isentálpica. A literatura também revela que a curva de inversão Joule-Thomson vem sendo utilizada para testar a eficiência de EDE's na predição do comportamento termodinâmico de fluidos. Alguns pesquisadores desenvolveram a sua própria EDE e testaram a sua eficiência ao prever o comportamento da curva de inversão de fluidos em estados crítico e supercrítico, dentre os quais se destaca o dióxido de carbono. O conhecimento da curva de inversão é essencial para avaliar EDE's no que tange a sua

capacidade de previsão, e para análise de processos químicos, como os processos de refrigeração em escoamentos.

O uso de EDE para o cálculo do coeficiente Joule-Thomson é uma operação utilizada há muito tempo para prever um comportamento experimental e validar a variação da temperatura com a pressão em processos à entalpia constante. Chacín *et al.* (1999) fizeram um estudo detalhado a fim de entender claramente os efeitos Joule-Thomson em reservatórios de gás cujas temperatura e pressão são elevadas. As EDE's foram utilizadas em uma região onde os cálculos podem ser falhos (altas temperaturas). Nenhuma comparação foi feita com dados experimentais, devido à falta deles. Citaram que dados experimentais de curva de inversão de fluidos puros são escassos e, portanto, em grande parte não confiáveis. O coeficiente Joule-Thomson tem sido historicamente associado a processos de refrigeração, uma vez que a maioria dos processos de refrigeração convencionais e de liquefação possuem o coeficiente Joule-Thomson positivo. As EDE's estudadas por Chacín *et al.* (1999) foram Peng-Robinson, PR, (Peng e Robinson, 1976), Span-Wagner (Span e Wagner, 1996) e Sterner-Pitzer (Sterner e Pitzer, 1994). As EDE's de Sterner-Pitzer (SP) e Span-Wagner (SW) proporcionaram resultados satisfatórios.

Colina *et al.* (2002) afirmaram que a curva de inversão Joule-Thomson é importante para representar a pressão e a temperatura de inversão de fluidos e mostraram que a EDE SW responde de forma acurada os dados experimentais da curva de inversão Joule-Thomson de fluidos. Neste trabalho foram feitos vários testes com esta equação para análise da curva de inversão e os resultados mostraram que a EDE SW responde muito bem às previsões com o dióxido de carbono. Colina *et al.* (2002) investigaram os resultados obtidos da modelagem das EDE's PR, SP e SW para a curva de inversão de CO₂ a altas temperaturas e concluíram que a capacidade de uma EDE calcular com sucesso a curva de inversão nesta condição está diretamente relacionada à qualidade da representação do terceiro coeficiente virial. Os dados experimentais foram obtidos de Price (1956). Os resultados mostraram que a EDE SP foi a que gerou maiores erros, resultando em uma curva de inversão incorreta a altas temperaturas.

Behzad *et al.* (2004) compararam a eficiência de cinco EDE's na descrição da curva de inversão dos fluidos argônio, metano, dióxido de carbono, etano e propano. As EDE's utilizadas em seu trabalho foram: Nasrifar-Moshfeghian, NM (NASRIFAR e MOSHFEGHIAN, 2001 *apud* Behzad *et al.*, 2004), Wang-Gmehling, WG (WANG e

GMEHLING, 1999 *apud* Behzad *et al.*, 2004), Redlich-Kwong (REDLICH e KWONG, 1949) modificada por Twu-Coon-Cunningham, RK-TCC (TWU *et al.*, 1995 *apud* Behzad *et al.*, 2004), Soave-Redlich-Kwong, SRK (SOAVE, 1972), a EDE SRK modificada por Mathias (SOAVE, 1993 e MATHIAS e COPEMAN, 1983), e a EDE SRK modificada por Soave (SCHWARTZENTRUBER e HENRI, 1989 *apud* BEHZAD *et al.*, 2004). Depois de vários testes, concluíram que a EDE SRK modificada por Soave foi a que melhor descreveu a curva de inversão, aproximando-se mais da curva de inversão experimental comparativamente às demais equações. A EDE NM não apresentou uma boa previsão em nenhum dos testes realizados pelos autores.

Em estudo posterior (BEHZAD *et al.*, 2007), os autores compararam a capacidade de previsão de outras cinco EDE's na descrição da curva de inversão Joule-Thomson para os mesmos fluidos, utilizando os mesmos dados experimentais disponíveis em Perry (1997). Desta vez, as EDE's estudadas foram: Mohsen Nia-Moddaress-Mansoori, MMM (MOHSEN NIA *et al.*, 1993; 1995 *apud* Behzad *et al.*, 2007), Ji-Lemp, JL (JI e LEMP, 1997; 1998; 1999 *apud* Behzad *et al.*, 2007), SRK modificada por Graboski, MSRK1 (GRABOSKI, 1978) e SRK modificada por Peneloux e Rauzy, MSRK2 (PENELOUX *et al.*, 1982) e PR modificada por Rauzy, PRmr (RAUZY, 1982). As EDE's investigadas representaram de forma adequada a curva de inversão a baixas temperaturas, exceto a EDE MMM. Para altas temperaturas observou-se, que as EDE's, em geral, são menos acuradas na previsão dos dados experimentais da curva de inversão.

Muitos autores analisaram o desempenho de várias EDE's para escolher a mais adequada para a análise de um determinado fluido através do cálculo da curva de inversão. Juris e Wenzel (1972) *apud* Behzad *et al.* (2004) estudaram a curva de inversão descrita pelas equações de van der Waals (vdW), Dieterici, Virial, Bertholet, RK, Beattie-Bridgeman e Benedict-Webb-Rubin (BWR), e Martin-Hue. Dilay e Heidemann (1986) também investigaram várias EDE's na previsão da curva de inversão, dentre elas as cúbicas SRK e PR. Geana e Feroiu (1992) calcularam a curva de inversão por meio das EDE's de Schmidt-Wenzel, Adachi-Coworkers e Trebble-Bishnoi. Darwish e Al-Muhtaseb (1996) analisaram a curva de inversão utilizando as EDE's RK, PR modificada por Melhem *et al.* (1989), Trebble-Bishnoi e Jan-Tsai. Wisniak e Avraham (1996) estudaram as EDE's de vdW, RK, PR e SRK. Maghari e Matin (1997) *apud* Behzad *et al.* (2004) utilizaram as EDE's de Adachi-Lu-Sugie, Kubic-Martin, Yu-Lu e Twu-Coon-Cunningham. Colina e Oliveira-Fuentes (1998) recomendaram modificações na EDE vdW

para calcular com maior eficiência a curva de inversão para o ar. Matin e Behzad (2000) compararam o desempenho da curva de inversão prevista pelas EDE's Patel-Teja, RK modificada por Souahi-Sator-Albane-Kies-Chitoure, PR modificada por Melhem-Saini-Goodwin, Iwai-Margerum-Lu e a EDE de Trebble-Bishnoi. Colina e Oliveira-Fuentes (2002b) determinaram a curva de inversão e o terceiro coeficiente de Virial do dióxido de carbono a altas temperaturas. Vale ressaltar que em quase todos os trabalhos apresentados anteriormente os autores se preocuparam em investigar o comportamento das EDE's cúbicas SRK ou PR em virtude da simplicidade funcional e do potencial de previsão destas equações.

Colina e Fuentes (2002b) utilizaram a EDE Soft-SAFT para sistemas poliméricos ao determinar a curva de inversão do dióxido de carbono e de uma série de n-alcenos. O perfil adequado da curva de inversão foi obtido utilizando este modelo. A qualidade dos resultados obtidos da equação Soft-SAFT ao reproduzir a curva de inversão do dióxido de carbono foi comparado com dados experimentais disponíveis na literatura.

Portanto, como pode ser visto, muitos autores utilizam a curva de inversão como um teste rigoroso da exatidão de uma EDE, sendo esta uma das principais utilidades da curva de inversão ao analisar o comportamento de fluidos em escoamento compressível. Normalmente, apenas a curva de inversão é investigada ao avaliar a capacidade de previsão de diferentes EDE's em uma dada faixa de temperatura e pressão. Nesta dissertação, entretanto, é feita uma análise mais abrangente: para diversas propriedades. São testadas, além da curva de inversão, outras propriedades imprescindíveis ao estudo do escoamento do gás em tubos. Neste capítulo, as EDE's são avaliadas quanto à previsão da temperatura final de estrangulamento, fundamental para determinar a variação de temperatura com a queda de pressão durante a expansão do gás ao longo do escoamento.

III.4 Expressões para o Cálculo do Coeficiente Joule-Thomson a partir de Equações de Estado.

Por meio das relações termodinâmicas, é possível relacionar o coeficiente Joule-Thomson com outras propriedades de um gás. Nesta seção, são detalhados o coeficiente Joule-Thomson e os calores específicos isobárico e isocórico. Para maiores detalhes sobre a dedução das equações veja o Apêndice B.

A expressão utilizada na literatura para calcular o coeficiente Joule-Thomson é dada por (SMITH e VAN NESS, 2000):

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{1}{C_p} \cdot \left[T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right], \quad \text{III.4}$$

onde C_p é o calor específico isobárico real e v o volume molar.

A Eq. III.4 também pode ser escrita em função do fator de compressibilidade (Z), uma vez que muitas EDE's são explícitas em termos do fator de compressibilidade. Para tanto, basta substituir o termo $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ desta equação. Este procedimento pode ser utilizado com o objetivo de aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos de simulações matemáticas pois a convergência, e conseqüente obtenção de uma solução, pode depender fortemente da estimativa inicial. Normalmente, para uma dada condição de temperatura e pressão, não se conhece o valor do volume molar. Por outro lado, para gases, sabe-se que o valor da maior raiz deve ser próximo de $Z=1$. Desta forma, pode-se resolver a equação do coeficiente Joule-Thomson em função de Z , com a finalidade de fornecer estimativas iniciais para esta variável:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \cdot \left[\frac{R \cdot T^2}{p} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \right], \quad \text{III.5}$$

chegando-se à expressão do coeficiente de Joule-Thomson em termos do fator de compressibilidade, onde R é a constante universal dos gases e Z o fator de compressibilidade. O calor específico isobárico real (C_p) é dado por (PERRY, 1997):

$$C_p = C_p^0 - T \cdot \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \cdot dv - \frac{T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} - R, \quad \text{III.6}$$

onde C_p^0 é o calor específico isobárico ideal que é dado por (PERRY, 1997):

$$Cp^0 = 10,34 + 0,00274 \cdot T - \frac{195500}{T^2}, \quad \text{III.7}$$

III.4.1 Temperatura Final de Estrangulamento

Utilizando Propriedade Residual

Usualmente na literatura calcula-se o coeficiente Joule-Thomson ou a curva de inversão para testar a eficiência de uma EDE. A abordagem usual calcula o coeficiente Joule-Thomson, permitindo avaliar se o fluido sofreu o efeito de aquecimento ou resfriamento no estrangulamento através do estudo do sinal. Neste caso, para uma dada condição inicial de estrangulamento, se o valor obtido do coeficiente Joule-Thomson (Eq. III.5) for positivo, o fluido resfriou, e, se negativo, o fluido aqueceu. Vale lembrar que neste caso é necessário calcular o calor específico real do fluido, dado pela Eq. III.6. Este trabalho propõe uma abordagem diferente para calcular diretamente a temperatura final de estrangulamento do fluido a partir de uma EDE usando a entalpia residual e o calor específico ideal. Este procedimento foi utilizado como alternativa para evitar o cálculo do calor específico isobárico real da Eq. III.6.

A propriedade residual é determinada pela diferença entre os valores das propriedades do gás nos estados ideal e real nas mesmas temperatura e pressão. Genericamente uma propriedade residual é definida por:

$$\Delta M' = M^{id} - M^{re}, \quad \text{III.8}$$

onde $\Delta M'$ é a expressão utilizada para a propriedade residual, M^{id} é a propriedade do gás no estado ideal e M^{re} é a propriedade do gás no estado real, nas mesmas temperatura e pressão.

A variação de entalpia é determinada a partir da relação entre as propriedades de um gás real e do estado de gás ideal para certa condição de temperatura e pressão. De acordo com a Figura III.5, pode-se obter a representação da variação de entalpia total para um caminho hipotético de um fluido (Real 1 → Real 2). Observa-se que o caminho hipotético (Real 1 → Ideal 1) equivale à variação de entalpia residual para o mesmo estado de referência (1 → 1) de temperatura e pressão (T_1, p_1), dado pelo termo $h_1^{id} - h_1^{Re}$. O caminho hipotético (Ideal 1 → Ideal 2) equivale à variação de entalpia ideal entre dois

estados de referência diferentes (1→2), dado pelo termo $h_2^{id} - h_1^{id}$. O caminho hipotético (Ideal 2→ Real 2) equivale ao valor negativo da variação de entalpia residual para o mesmo estado de referência (2→2) de temperatura e pressão (T_2, p_2), dado pelo termo $h_2^{Re} - h_2^{id}$. Portanto, a variação de entalpia total é dada pela relação entre as propriedades nos estados de gás residual e ideal.

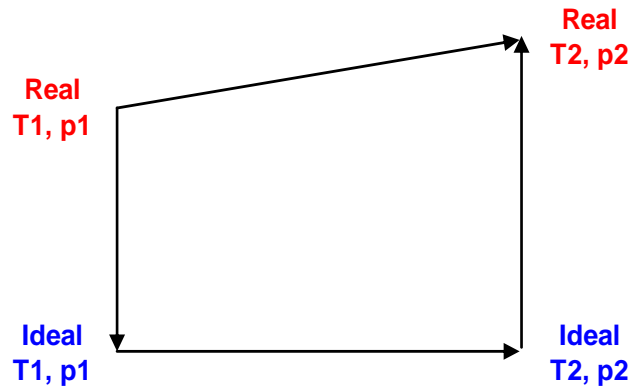


Figura III.5 - Representação da relação entre as propriedades no estado do gás residual e ideal em uma expansão adiabática e reversível.

Desta forma, a expressão que determina a variação de entalpia total do gás é definida por:

$$\Delta h = h_1^{id} - h_1 + h_2^{id} - h_1^{id} + h_2 - h_2^{id}, \quad \text{III.9}$$

$$\Delta h = (\Delta h')_{T_1, p_1} + Cp^{id} \cdot (T_2 - T_1) - (\Delta h')_{T_2, p_2}, \quad \text{III.10}$$

onde Δh é a variação de entalpia do gás, $\Delta h'$ a entalpia residual, Cp o calor específico isobárico ideal, T_2 a temperatura de saída após passar por um dispositivo de estrangulamento, T_1 a temperatura de entrada no dispositivo de estrangulamento, p_2 a pressão final de estrangulamento e p_1 a pressão inicial de estrangulamento.

Como dito anteriormente, a variação da temperatura que resulta da expansão livre de um gás real num processo contínuo é determinada a entalpia constante (HOUGEN, 1973). Deste modo, a Eq. III.10 será reescrita como:

$$(\Delta h')_{T_1, p_1} + Cp^{id} \cdot (T_2 - T_1) - (\Delta h')_{T_2, p_2} = 0, \quad \text{III.11}$$

A expressão para determinar a entalpia residual utilizando EDE's cúbicas que estão com a forma funcional do tipo $Z=Z(T, v)$ é definida por (SMITH e VAN NESS, 2000):

$$\Delta h' = -R \cdot T^2 \cdot \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v \cdot \frac{dv}{v} + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{III.12}$$

Analogamente, a expressão para determinar a entalpia residual utilizando EDE's multiparamétricas que estão com a forma funcional do tipo $Z=Z(T, \rho)$ é definida por (SMITH e VAN NESS, 2000):

$$\Delta h' = R \cdot T^2 \cdot \int_0^{\rho} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{d\rho}{\rho} - R \cdot T \cdot (Z - 1), \quad \text{III.13}$$

Como apresentado anteriormente, o procedimento escolhido para saber se ocorreu aquecimento ou resfriamento na expansão Joule-Thomson foi calcular a temperatura final de estrangulamento T_2 correspondente a uma redução na pressão p_2 a partir da Eq. III.11. Como o problema resultante é uma equação não-linear, a estimativa inicial para a temperatura final de estrangulamento T_2 pode ser derivada da própria Eq. III.11, considerando a entalpia residual na saída nula (SMITH e VAN NESS, 2000). Desta forma, para uma condição de entrada (T_1, p_1) , a estimativa de T_2 é dada por:

$$T_2 = T_1 - \frac{(\Delta h')_{T_1, p_1}}{Cp^{id}}, \quad \text{III.14}$$

Para determinar a entalpia residual utilizando a Eq. III.12 e a Eq. III.13 para uma dada EDE, é necessário que a mesma esteja explícita em termos do fator de compressibilidade. No Capítulo II foram investigadas as EDE's cúbicas SRK e PR e as multiparamétricas SP, Huang e BMG, e foram deduzidas expressões para obtenção destas EDE em termos do fator de compressibilidade (Tabela II.9). A seguir serão apresentadas as expressões para o cálculo da temperatura final de estrangulamento para cada EDE.

III.4.1.1 Expressões da Entalpia Residual para cada EDE Utilizadas no Cálculo da Temperatura Final de Estrangulamento do CO₂ Puro.

Para determinar a temperatura final de estrangulamento, é necessária a expressão da entalpia residual para cada EDE a qual requer a derivada parcial do fator de compressibilidade em função da temperatura a volume constante. As derivadas destas equações estão representadas na Tabela III.1, onde $a(T)$ é o termo de atração em função da temperatura e b é o co-volume, ρ é a massa específica, a é uma função da temperatura, representada por combinações de diferentes termos polinomiais e os demais parâmetros estão resumidos no Capítulo II desta dissertação.

Tabela III.1 – Derivada do fator de compressibilidade em função da temperatura para as EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang.

EDE	Estrutura
SRK	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v = \frac{-1}{T} \cdot \frac{1}{R \cdot (v+b)} \cdot \frac{da}{dT} + \frac{a(T)}{R \cdot T^2 \cdot (v+b)}$
PR	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v = \frac{-1}{T} \cdot \frac{v}{R \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]} \cdot \frac{da}{dT} + \frac{v \cdot a(T)}{R \cdot T^2 \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]}$
BMG	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho}{R} + \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^2}{R} + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^3}{R} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^4}{R} + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^5}{R} +$ $\left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^2}{R} + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^4}{R} \right] \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a^2_{20})$
Huang	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \left(\frac{\partial b_2}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho' + \left(\frac{\partial b_3}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^2 + \left(\frac{\partial b_4}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^3 + \left(\frac{\partial b_5}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^4 + \left(\frac{\partial b_6}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^5 +$ $\left(\frac{\partial b_7}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^2 \cdot e^{(-C_{21} \cdot \rho'^2)} + \left(\frac{\partial b_8}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^4 \cdot e^{(-C_{21} \cdot \rho'^2)} + C_{22} \cdot \rho' \cdot \left(\frac{-2}{T_c} + \frac{2 \cdot T}{T_c^2}\right) \cdot e^{(-C_{27} \cdot \Delta T^2)} +$ $C_{23} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2}\right) \cdot e^{(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2)} + C_{24} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2}\right) \cdot e^{(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2)}$
SP	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \left(\frac{\partial a_1}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_7}{\partial T}\right)_\rho \cdot e^{(-a_8 \cdot \rho)} - a_7 \cdot \left(\frac{\partial a_8}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho^2 \cdot e^{(-a_8 \cdot \rho)} +$ $\rho \cdot \left(\frac{\partial a_9}{\partial T}\right)_\rho \cdot e^{(-a_{10} \cdot \rho)} - a_9 \cdot \left(\frac{\partial a_{10}}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho^2 \cdot e^{(-a_{10} \cdot \rho)} +$ $\frac{\left[\left(\frac{\partial a_3}{\partial T}\right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T}\right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T}\right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T}\right)_\rho \right] \cdot (-\rho) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4}$ $\frac{\left[\left(\frac{\partial a_2}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T}\right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T}\right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T}\right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T}\right)_\rho \right] \cdot (-\rho) \cdot (2 \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)) \cdot (a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4}$

O parâmetro $\frac{da}{dT}$, presente nas EDE cúbicas SRK e PR, é a derivada do termo de atração com a temperatura a volume constante (detalhada no Apêndice B), dada por:

$$\frac{da}{dT} = a_c \cdot \alpha^{0,5} \cdot \left(\frac{-m \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^{0,5}}{T} \right), \quad \text{III.15}$$

onde a_c é o termo de atração no ponto crítico, α um parâmetro dependente da temperatura, m uma função do fator acêntrico e T_c a temperatura crítica.

Substituindo as derivadas apresentadas na Tabela III.1 na Eq. III.12 (cúbica) ou Eq. III. 13 (multiparamétrica) e reagrupando, obtêm-se a expressão da entalpia residual para cada EDE's, apresentadas resumidamente na Tabela III.2. Para obtenção da expressão final da entalpia residual, é necessário resolver as integrais presentes nas equações apresentadas. A Tabela III.3 mostra os resultados destas para cada EDE. Logo, substituindo o resultado de cada integral nas respectivas equações apresentadas na Tabela III.2 e reagrupando, obtêm-se a equação final da entalpia residual para as EDE PR, SRK, BMG, SP e Huang as quais estão sintetizadas na Tabela III.4.

Tabela III.2 – Expressão da entalpia residual para as EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang.

EDE	Estrutura
SRK	$\Delta h' = -R \cdot T^2 \cdot \left[\frac{-da}{dT} \cdot \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{\infty}^v \frac{dv}{v \cdot (v+b)} + \frac{a(T)}{R \cdot T^2} \cdot \int_{\infty}^v \frac{dv}{v \cdot (v+b)} \right] + R \cdot T - p \cdot v$
PR	$\Delta h' = -R \cdot T^2 \cdot \left[\frac{-da}{dT} \cdot \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{\infty}^v \frac{v}{[v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]} \cdot \frac{dv}{v} + \frac{a(T)}{R \cdot T^2} \cdot \int_{\infty}^v \frac{v}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \cdot \frac{dv}{v} \right] + R \cdot T - p \cdot v$
BMG	$\Delta h' = R \cdot T^2 \cdot \int_0^{\rho} \left(\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho}{R} + \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^2}{R} + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^3}{R} + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^4}{R} + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^5}{R} + \left(\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\rho} + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho^2 \right) \cdot \frac{\rho^2 \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2)}{R} \right) \cdot \frac{d\rho}{\rho} + R \cdot T - p \cdot v$
Huang	$\Delta h' = R \cdot T^2 \cdot \int_0^{\rho} \left(\left(\frac{\partial b_2}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho' + \left(\frac{\partial b_3}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho'^2 + \left(\frac{\partial b_4}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho'^3 + \left(\frac{\partial b_5}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho'^4 + \left(\frac{\partial b_6}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho'^5 + \left(\frac{\partial b_7}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho'^2 \cdot e^{-C_{21} \cdot \rho'^2} + \left(\frac{\partial b_8}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho'^4 \cdot e^{-C_{21} \cdot \rho'^2} + C_{22} \cdot \rho' \cdot \left(\frac{-2}{T_c} + \frac{2 \cdot T}{T_c^2} \right) \cdot e^{-C_{27} \cdot \Delta T^2} + C_{23} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot e^{-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2} + C_{24} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot e^{-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2} \right) \cdot \frac{d\rho}{\rho} + R \cdot T - p \cdot v$
SP	$\Delta h' = R \cdot T^2 \cdot \int_0^{\rho} \left(\left(\frac{\partial a_1}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho + \rho \cdot \left[\left(\frac{\partial a_7}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho \cdot \left[\left(\frac{\partial a_9}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot e^{-a_{10} \cdot \rho} - a_9 \cdot \left(\frac{\partial a_{10}}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho \cdot e^{-a_9 \cdot \rho} \right] - a_7 \cdot \left(\frac{\partial a_8}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho \cdot e^{-a_8 \cdot \rho} \right] + \rho \cdot \left[\left(\frac{\partial a_2}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot e^{-a_{10} \cdot \rho} - a_9 \cdot \left(\frac{\partial a_{10}}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho \cdot e^{-a_{10} \cdot \rho} \right] + \left(\left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_{\rho} + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_{\rho} + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_{\rho} + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_{\rho} \right) \cdot (-\rho) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2 - \left(\left(\frac{\partial a_2}{\partial T} \right)_{\rho} + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_{\rho} + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_{\rho} + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_{\rho} + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_{\rho} \right) \cdot (-\rho) \cdot (2 \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)) \cdot (a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3) \right) \cdot \frac{d\rho}{\rho} + R \cdot T - p \cdot v$

Tabela III.3 – Expressão da integral do volume (cúbica) e da densidade (multiparamétrica) para as EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang.

EDE	Estrutura
SRK	$\int \frac{dv}{v \cdot (v+b)} = -\frac{1}{b} \cdot \ln\left(\frac{v+b}{v}\right)$
PR	$\int \frac{dv}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} = -\frac{1}{2 \cdot b \cdot \sqrt{2}} \cdot \ln\left(\frac{v+b+b \cdot \sqrt{2}}{v+b-b \cdot \sqrt{2}}\right)$
BMG	$\int_0^{\rho} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{d\rho}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \left(\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho + \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^2}{2} + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^3}{3} + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^4}{4} + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^5}{5} \right) +$ $\left(\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\rho} + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot a_{20}^2}{2 \cdot R \cdot a_{20}^4} - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho^2 \cdot a_{20}^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot a_{20}^2}{2 \cdot R \cdot a_{20}^4} \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \right)$
Huang	$\int_0^{\rho} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{d\rho}{\rho} = \left(\begin{aligned} & \left(\frac{\partial b_2}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho}{\rho_c^2} + \left(\frac{\partial b_3}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^2}{2 \cdot \rho_c^2} + \left(\frac{\partial b_4}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^3}{3 \cdot \rho_c^3} + \left(\frac{\partial b_5}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^4}{4 \cdot \rho_c^4} + \\ & \left(\frac{\partial b_6}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^5}{5 \cdot \rho_c^5} + \left(\frac{\partial b_7}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{1}{\rho_c^2} \cdot \left(\frac{\rho^2 \cdot \rho_c}{2 \cdot C_{21}} - \frac{\rho^2 \cdot \rho_c}{2 \cdot C_{21}} \cdot e^{(-C_{21} \cdot \rho^2)} \right) + \\ & \left(\frac{\partial b_8}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{1}{\rho_c^4} \cdot \left(\frac{\rho^4 \cdot \rho_c}{2 \cdot C_{21}^2} - \frac{(C_{21} \cdot \rho^2 \cdot \rho^2 + \rho^4 \cdot \rho_c)}{2 \cdot C_{21}^2} \cdot e^{(-C_{21} \cdot \rho^2)} \right) + \\ & C_{22} \cdot \rho \cdot \left(\frac{-2}{T_c} + \frac{2 \cdot T}{T_c^2} \right) \cdot e^{(-C_{27} \cdot \Delta T^2)} + \\ & C_{23} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \frac{-e^{(-C_{27} \cdot \Delta T^2)} + \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho_c}{\rho} - \frac{C_{25} \cdot \rho_c^2}{\rho^2} - C_{25}}{2 \cdot C_{25}} + \\ & C_{24} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \frac{-e^{(-C_{27} \cdot \Delta T^2)} + \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho_c}{\rho} - \frac{C_{26} \cdot \rho_c^2}{\rho^2} - C_{26}}{2 \cdot C_{26}} \end{aligned} \right)$
SP	$\int_0^{\rho} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{d\rho}{\rho} = \left(\frac{\partial a_1}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho + \left(\frac{\partial a_7}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \left(\frac{1}{a_8} - \frac{e^{(-a_8 \cdot \rho)}}{a_8} \right) - \left(a_7 \cdot \left(\frac{\partial a_8}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \left(\frac{1}{a_8^2} - \frac{(a_8 \cdot \rho + 1) \cdot e^{(-a_8 \cdot \rho)}}{a_8^2} \right) \right) +$ $\left(\left(\frac{\partial a_9}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \left(\frac{1}{a_{10}} - \frac{e^{(-a_{10} \cdot \rho)}}{a_{10}} \right) + \left(-a_9 \cdot \left(\frac{\partial a_{10}}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \left(\frac{1}{a_{10}^2} - \frac{(a_{10} \cdot \rho + 1) \cdot e^{(-a_{10} \cdot \rho)}}{a_{10}^2} \right) \right) \right) +$ $\left(\begin{aligned} & a_6^2 \cdot \rho^8 + 2 \cdot a_5 \cdot a_6 \cdot \rho^7 + \\ & (2 \cdot a_4 \cdot a_6 + a_5^2) \cdot \rho^6 + \\ & (2 \cdot a_3 \cdot a_6 + 2 \cdot a_4 \cdot a_5) \cdot \rho^5 + \\ & (2 \cdot a_2 \cdot a_6 + 2 \cdot a_3 \cdot a_5 + a_4^2) \cdot \rho^4 + \\ & (2 \cdot a_2 \cdot a_5 + 2 \cdot a_3 \cdot a_4) \cdot \rho^3 + \\ & (2 \cdot a_2 \cdot a_4 + a_3^2) \cdot \rho^2 + \\ & (2 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot \rho + a_2^2) \end{aligned} \right)$

Tabela III.4 – Expressão final da entalpia residual para todas as EDE's investigadas.

EDE	Estrutura
SRK	$\Delta h' = \ln\left(1 + \frac{b}{v}\right) \cdot \frac{1}{b} \cdot \left[a(T) - T \cdot \frac{da}{dT} \right] + R \cdot T - Z \cdot R \cdot T$
PR	$\Delta h' = \ln\left(\frac{v+b+b \cdot \sqrt{2}}{v+b-b \cdot \sqrt{2}}\right) \cdot \frac{1}{2 \cdot b \cdot \sqrt{2}} \cdot \left[a(T) - T \cdot \frac{da}{dT} \right] + R \cdot T - Z \cdot R \cdot T$
BMG	$\Delta h' = T^2 \cdot \left[\left(\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho + \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^2}{2} + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^3}{3} + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^4}{4} + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^5}{5} \right) + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_\rho + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_\rho \cdot a^2_{20} - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^2 \cdot a^2_{20} + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_\rho + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_\rho \cdot a^2_{20}}{2 \cdot a^4_{20}} \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a^2_{20}) \right] + R \cdot T - p \cdot v$
Huang	$\Delta h' = R \cdot T^2 \cdot \left[\left(\frac{\partial b_2}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho}{\rho_c^2} + \left(\frac{\partial b_3}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^2}{2 \cdot \rho_c^2} + \left(\frac{\partial b_4}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^3}{3 \cdot \rho_c^3} + \left(\frac{\partial b_5}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^4}{4 \cdot \rho_c^4} + \left(\frac{\partial b_6}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^5}{5 \cdot \rho_c^5} + \left(\frac{\partial b_7}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{1}{\rho_c^2} \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{2 \cdot C_{21}} - \frac{\rho_c^2}{2 \cdot C_{21}} \cdot e^{-C_{21} \cdot \rho^2} \right) + \left(\frac{\partial b_8}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{1}{\rho_c^4} \cdot \left(\frac{\rho_c^4}{2 \cdot C_{21}^2} - \frac{(C_{21} \cdot \rho_c^2 \cdot \rho^2 + \rho_c^4)}{2 \cdot C_{21}^2} \cdot e^{-C_{21} \cdot \rho^2} \right) + C_{22} \cdot \rho \cdot \left(\frac{-2}{T_c} + \frac{2 \cdot T}{T_c^2} \right) \cdot e^{-C_{27} \cdot \Delta T^2} + C_{23} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \frac{-e^{-C_{27} \cdot \Delta T^2} + \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho_c}{\rho} - \frac{C_{25} \cdot \rho_c^2}{\rho^2} - C_{25}}{2 \cdot C_{25}} + C_{24} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \frac{-e^{-C_{27} \cdot \Delta T^2} + \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho_c}{\rho} - \frac{C_{26} \cdot \rho_c^2}{\rho^2} - C_{26}}{2 \cdot C_{26}} \right] + R \cdot T - p \cdot v$
SP	$\Delta h' = R \cdot T^2 \cdot \left[\left(\frac{\partial a_1}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho + \left(\frac{\partial a_7}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{1}{a_8} - \frac{\exp(-a_8 \cdot \rho)}{a_8} \right) + \left(-a_7 \cdot \left(\frac{\partial a_8}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{1}{a_8^2} - \frac{(a_8 \cdot \rho + 1) \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho)}{a_8^2} \right) \right) \right] + R \cdot T^2 \cdot \left[\left(\frac{\partial a_9}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{1}{a_{10}} - \frac{\exp(-a_{10} \cdot \rho)}{a_{10}} \right) - a_9 \cdot \left(\frac{\partial a_{10}}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{1}{a_{10}^2} - \frac{(a_{10} \cdot \rho + 1) \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho)}{a_{10}^2} \right) \right] + R \cdot T^2 \cdot \left[\left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^4 + \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^3 + \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^2 + \left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho + 1 \right] \cdot \left[\begin{aligned} & a_6^2 \cdot \rho^8 + 2 \cdot a_5 \cdot a_6 \cdot \rho^7 + \\ & (2 \cdot a_4 \cdot a_6 + a_5^2) \cdot \rho^6 + \\ & (2 \cdot a_3 \cdot a_6 + 2 \cdot a_4 \cdot a_5) \cdot \rho^5 + \\ & (2 \cdot a_2 \cdot a_6 + 2 \cdot a_3 \cdot a_5 + a_4^2) \cdot \rho^4 + \\ & (2 \cdot a_2 \cdot a_5 + 2 \cdot a_3 \cdot a_4) \cdot \rho^3 + \\ & (2 \cdot a_2 \cdot a_4 + a_3^2) \cdot \rho^2 + \\ & 2 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot \rho + a_2^2 \end{aligned} \right] + R \cdot T - p \cdot v$

- Comentários Adicionais

As expressões para determinar a entalpia residual, imprescindível ao cálculo da temperatura final de estrangulamento, foram obtidas analiticamente para as EDE's estudadas. Vale ressaltar que, embora seja pequena a diferença na forma funcional entre as EDE's SRK e PR, as expressões finais da entalpia residual apresentaram-se bastante diferentes. Observa-se também que as expressões finais da entalpia residual para as equações de estado do tipo multiparamétricas são bem mais complexas comparativamente às EDE cúbicas SRK e PR.

III.5 Metodologia

Esta seção apresenta a metodologia utilizada para determinar a compara os resultados temperatura final de estrangulamento calculada por diferentes equações de estado, quais sejam, as equações cúbicas PR e SRK e as multiparamétricas BMG, Huang e SP. Como mencionado anteriormente, a abordagem proposta na literatura permite avaliar apenas se o fluido sofreu o efeito de aquecimento ou resfriamento no estrangulamento através do estudo do sinal do coeficiente Joule-Thomson. Neste caso é necessário calcular o calor específico real do fluido. A abordagem proposta neste trabalho, por outro lado, calcula diretamente a temperatura final de estrangulamento do fluido a partir de uma EDE, utilizando o calor específico ideal e a entalpia residual. Este procedimento, além de mais simples, também pode ser utilizado como alternativa para observar de imediato se ocorreu aquecimento ou resfriamento durante a expansão do gás, sob certas condições iniciais de temperatura em uma dada queda de pressão. A fim de verificar qual a equação que melhor reproduz os dados experimentais de temperatura final de estrangulamento, as predições das diferentes equações de estado são comparadas com base em dados experimentais obtidos da literatura do CO₂ nas condições supercríticas. Para a implementação destas equações, utilizou-se algoritmos em linguagem de programação Fortran 90.

Os dados experimentais disponíveis na literatura fornecem o coeficiente Joule-Thomson em função da temperatura e da pressão, e não da temperatura final de estrangulamento para uma dada condição inicial e redução de pressão. Desta forma, os dados experimentais precisaram ser interpolados a fim de se obter a temperatura de saída experimental. Para tanto, utilizou-se o seguinte procedimento, onde T_1 e p_1 são as

condições de temperatura e pressão antes do estrangulamento e T_2 e p_2 após o estrangulamento:

1. Assume-se que, inicialmente não há variação da temperatura após o estrangulamento. Logo, valores experimentais do coeficiente Joule-Thomson são coletados para (T_1, p_1) e $(T_2 = T_1, p_2)$, calculando-se o valor médio $\overline{\mu_{JT}}$;
2. Com o valor do coeficiente Joule-Thomson médio, $\overline{\mu_{JT}}$, calcula-se a temperatura de estrangulamento (T_2) utilizando a relação da definição do coeficiente de Joule-Thomson ($\frac{\Delta T}{\Delta p} = \mu_{JT}$);
3. De posse desta nova temperatura, retorna-se para o item 1 e determina-se para os pontos (T_1, p_1) e (T_2, p_2) um novo $\overline{\mu_{JT}}$ e, do item 2, uma nova T_2 ;
4. Repete-se este procedimento até que a diferença entre T_2 experimental e calculado seja menor ou igual à tolerância estabelecida.

Este procedimento foi aplicado para os dados experimentais do coeficiente Joule-Thomson obtidos de Price (1956) na faixa de temperatura entre (373 -1273) K e de pressão entre (50 -1400) bar. Para tanto, utilizou-se a rotina DQD2VL do Fortran para realização desta interpolação.

A temperatura final de estrangulamento foi calculada a partir da Eq. III.11 usando diferentes equações de estado, conforme deduções apresentadas na seção anterior. Do ponto de vista numérico, o problema se resume a encontrar a raiz de uma equação não-linear, logo uma estimativa inicial se faz necessária (Eq. III.14). Para uma dada condição inicial de temperatura e pressão (T_1, p_1) calculou-se a entalpia residual antes do estrangulamento $(\Delta h')_{T_1, p_1}$ usando a Eq. III.12 ou a Eq. III.13, para EDE's cúbicas ou multiparamétrica, respectivamente.

III. 6 Resultados e Discussão

As Tabelas III.5 e III.6 apresentam uma comparação do erro relativo médio e padrão entre a temperatura final de estrangulamento calculada pelas EDE's e a temperatura de saída experimental a partir dos dados de Price (1956) que abrange as

condições supercríticas. Esta é a mesma abordagem utilizada ao avaliar o volume molar do dióxido de carbono puro (Capítulo II). Para o cálculo dos erros relativo médio e padrão utilizou-se as Eqs. II.43 e II.44, respectivamente, apresentadas anteriormente no Capítulo II.

Confrontando-se o comportamento dos erros obtidos pelas EDE's observa-se que em média EDE cúbica PR apresenta erros bem próximos de zero em todos os casos. Entre as EDE multiparamétricas, BMG, Huang e SP, as EDE BMG e SP apresentam resultados semelhantes. Sendo a EDE BMG a mais adequada, diferentemente do observado na descrição do volume molar do dióxido do CO₂ avaliada no Capítulo II. Nas condições em que as EDE's BMG e SP são as mais adequadas, as EDE cúbicas também apresentam resultados satisfatórios.

Tabela III.5 - Erro relativo médio obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Price (1956)

Erro Relativo Médio (%)					
ΔP	PR	SRK	BMG	SP	Huang
100-50 atm	0,002	0,011	0,140	0,117	1,195
200-150 atm	0,011	0,024	0,115	0,122	0,239
300-200 atm	0,015	0,051	0,192	0,202	0,022
600-450 atm	0,025	0,001	0,122	0,169	0,165
900-800 atm	0,011	0,008	0,003	0,044	0,021
1000-850 atm	0,008	0,005	0,005	0,057	0,022
Média	0,012	0,017	0,095	0,119	0,278

Tabela III.6 - Erro padrão obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Price (1956)

Erro Padrão (%)					
ΔP	PR	SRK	BMG	SP	Huang
100-50 atm	0,03	0,18	2,85	2,61	2,97
200-150 atm	0,16	0,40	2,34	2,72	4,43
300-200 atm	0,22	0,84	3,87	4,46	0,40
600-450 atm	0,36	0,02	2,38	3,60	2,95
900-800 atm	0,15	0,13	0,07	0,95	0,38
1000-850 atm	0,11	0,08	0,009	1,23	0,41
Média	0,172	0,276	1,917	2,596	5,09

A temperatura final de estrangulamento obtida pelas EDE's e os dados experimentais (PRICE, 1956) também estão representados graficamente da Figura III.6 a Figura III.8 para as condições supercríticas, investigada neste capítulo.

Na Figura III.6 apresentam-se os resultados para uma queda de pressão de 50 atm: redução de 100 atm para 50 atm (esquerda) e 200 atm para 150 atm (direita). Em ambos os casos observa-se que, excetuando a EDE Huang, todas as equações apresentam um bom comportamento da temperatura final de estrangulamento. Ao contrário das demais, a equação Huang apresenta desvios crescentes com o aumento da temperatura.

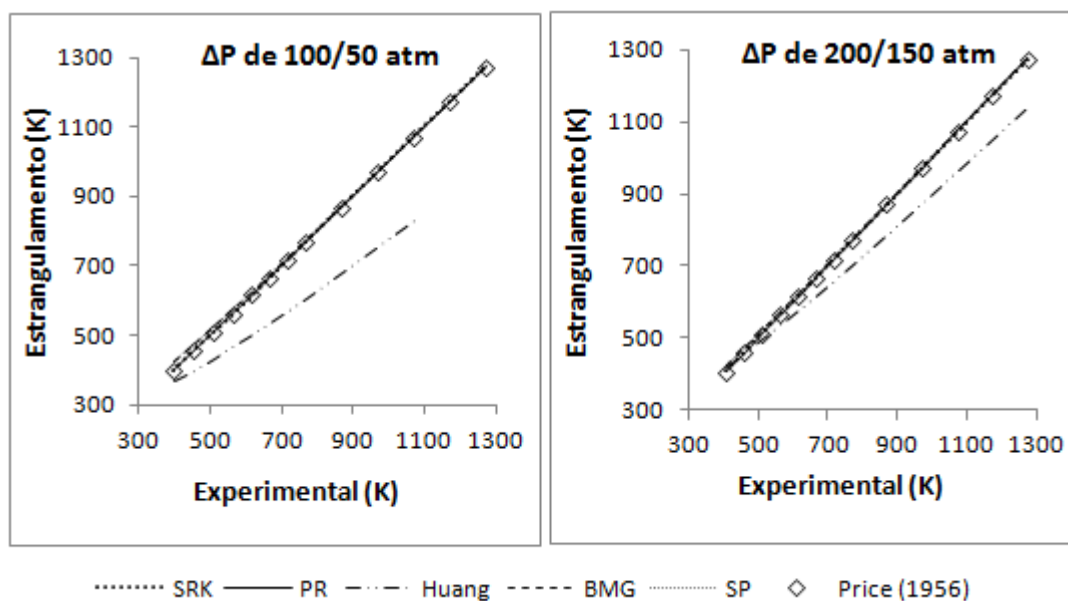


Figura III.6 - Temperatura final de estrangulamento calculada pelas EDE's PR, SRK, BMG, Huang e SP para uma queda de 50 atm.

Na Figura III.7 observa-se uma queda de pressão de 100 atm: de 300 atm para 200 atm (esquerda), e uma redução a alta pressão, de 900 atm para 800 atm (direita). Em ambos os casos as EDE's PR, SRK, BMG e SP apresentam resultados adequados da temperatura final de estrangulamento. No segundo caso, onde a redução é para uma pressão alta, de 900 atm para 800 atm, observa-se que o comportamento da equação Huang se torna mais acurado, sobretudo a temperaturas inferiores a 900 K. O comportamento obtido pelas EDE's cúbicas são coerentes e semelhantes aos obtidos anteriormente (Figura III.6), quando os erros obtidos são sempre próximos de zero (para maiores detalhes do erro relativo percentual obtido vide Apêndice III.A).

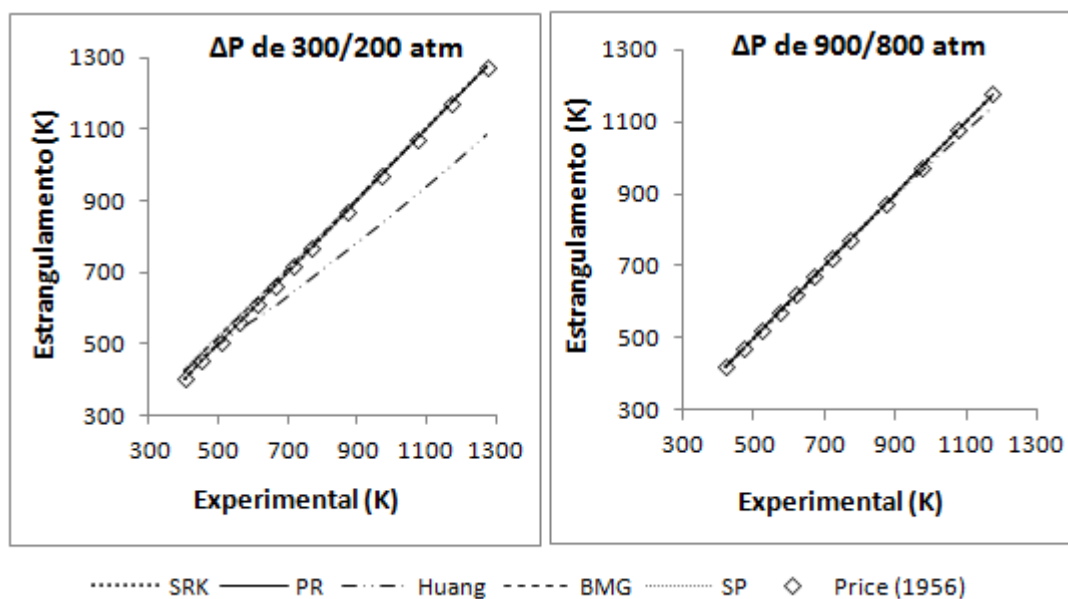


Figura III.7 - Temperatura final de estrangulamento calculada pelas EDE's PR, SRK, BMG, Huang e SP para uma queda de 100 atm.

Na Figura III.8 observa-se uma queda de pressão de 150 atm: redução a moderada pressão, de 600 atm para 450 atm (esquerda), e redução a alta pressão, de 1000 atm para 850 atm (direita). No primeiro caso, para pressão moderada, na qual a redução é de 600 atm para 450 atm, observa-se que as EDE's SRK, PR, BMG e SP apresentam resultados satisfatórios. No segundo caso, para pressão alta, a redução é de 1000 atm para 850 atm, observa-se que os erros obtidos pela EDE Huang são menores e o comportamento desta equação se torna mais acurado, sobretudo a temperaturas inferiores a 900 K ao contrario do observado para baixas pressões (Figura III.6) onde o comportamento apresentado por esta equação não foi acurado. De acordo com o Apêndice III.A deste capítulo verifica-se que o comportamento obtido pela EDE cúbica PR mantém o perfil do erro próximo de zero sempre e as equações multiparamétricas SP e BMG apresentam resultados adequados ao descrever a temperatura de estrangulamento do CO₂.

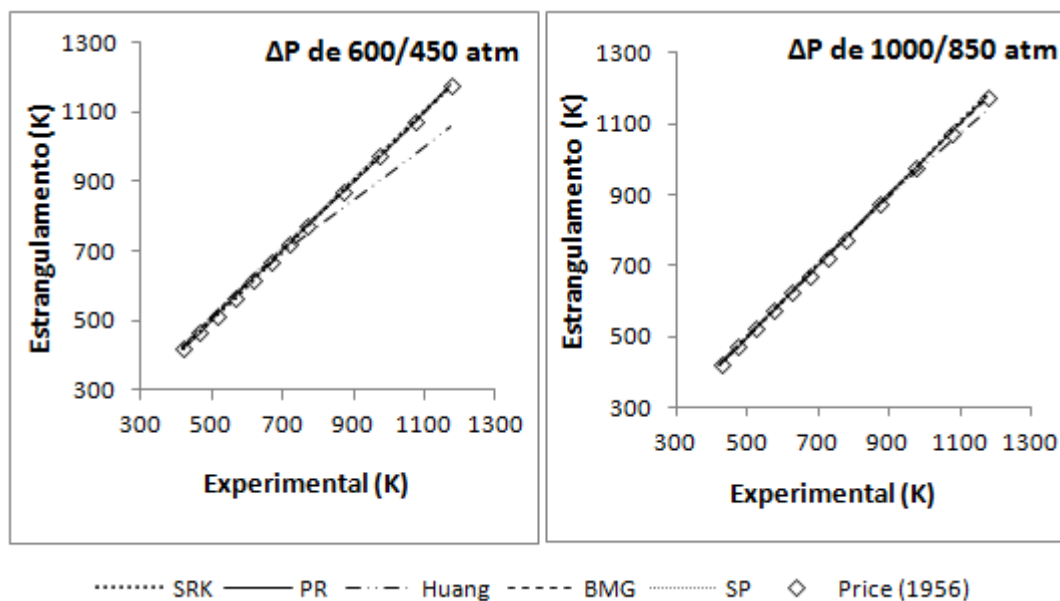


Figura III.8 - Temperatura final de estrangulamento calculada pelas EDE's PR, SRK, BMG, Huang e SP para uma queda de 150 atm.

Em todos os casos analisados nota-se que nas condições de altas temperaturas os desvios obtidos pelas EDE's PR, SRK, BMG e SP tendem a diminuir, como é de se esperar, já que os gases reais tendem à idealidade nesta condição. Uma exceção a este comportamento é a EDE Huang que se apresenta mais adequada nas condições de altas pressões e baixas temperaturas. Vale lembrar que as equações de estado multiparamétricas não são tão acuradas se aplicadas fora do intervalo no qual os parâmetros foram ajustados (como visto no Capítulo II).

Portanto, conclui-se que as equações de estado cúbicas SRK e PR são sempre melhores do que as multiparamétricas na previsão da temperatura de saída de estrangulamento. A EDE PR destacou-se em condições de pressão abaixo de 400 atm. Entre as multiparamétricas, a EDE Huang apresentou sempre os maiores erros, não sendo a mais adequada em nenhuma das condições investigadas, porém seus resultados foram satisfatórios nas reduções de 1000 atm a 850 atm e de 900 atm a 800 atm até a condição de temperatura de 900 K. Observou-se que o comportamento do erro obtido pelas equações BMG e SP foi semelhante, sobretudo nas reduções de 100 atm e 150 atm, porém a EDE BMG destacou-se apresentando resultados mais acurados. Para verificar de forma ainda mais rigorosa qual equação de estado descreve de forma mais acurada o efeito Joule-Thomson, é importante o cálculo da curva de inversão, o que é feito no Capítulo IV.

A Figura III.9 apresenta, resumidamente, a distribuição, por faixas de temperatura e pressão, das EDE's que apresentam um melhor desempenho em relação à descrição da temperatura de saída de estrangulamento. Esta figura mostra a distribuição das EDE's para as regiões de fase líquida, de fase gasosa e de fluido supercrítico, de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases para o CO₂.

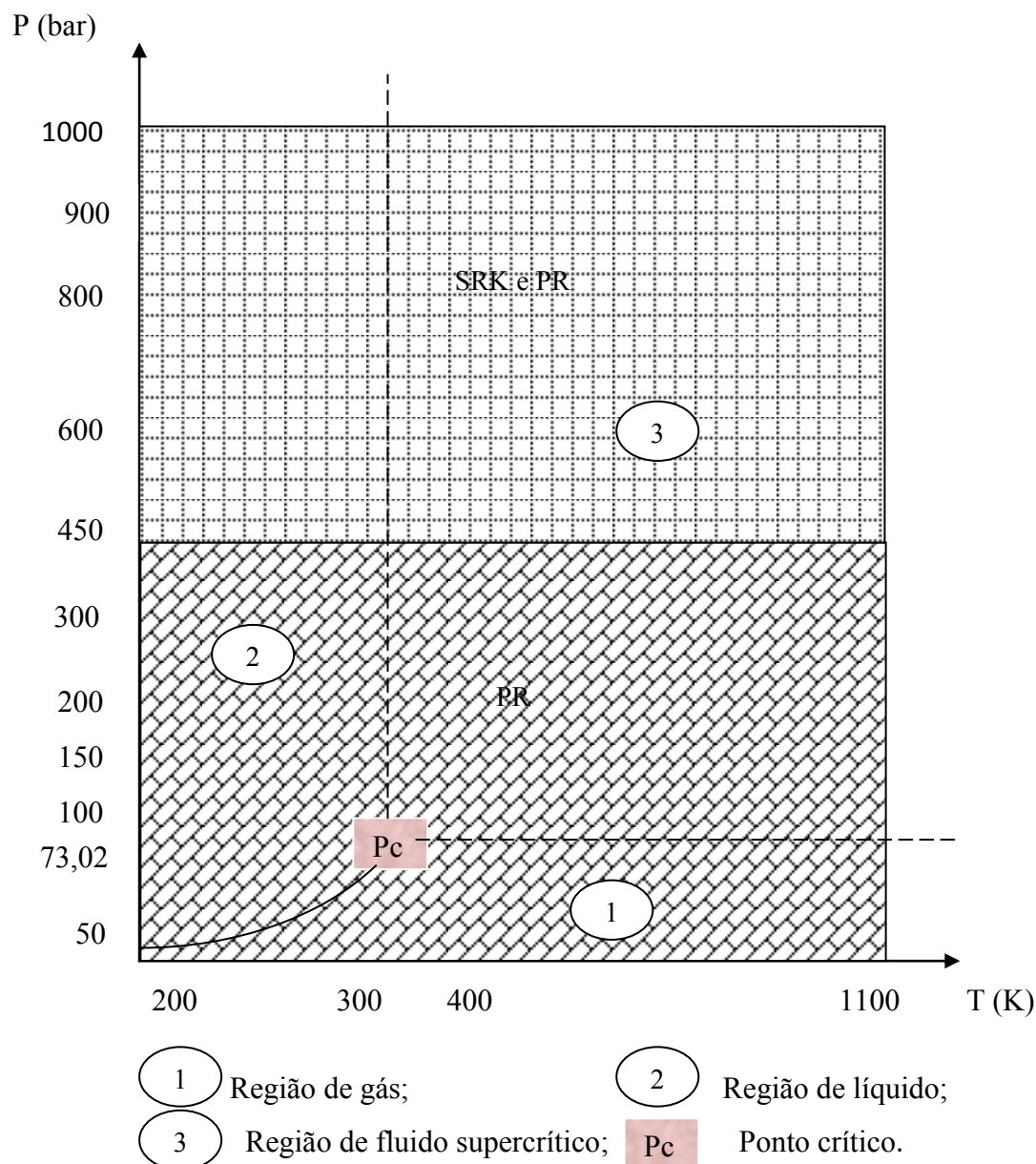


Figura III.9 - Distribuição das EDE's estudadas por faixas de temperatura e pressão.

III. 7 Conclusões

A investigação da temperatura de estrangulamento do dióxido de carbono puro é muito importante para o processo de escoamento devido à possibilidade da ocorrência de mudança de fase do fluido. A utilização de EDE para análise desta propriedade é uma prática comum na indústria.

Neste capítulo foi apresentado o embasamento teórico sobre a expansão Joule-Thomson, seus efeitos e a relação desta expansão com o coeficiente Joule-Thomson e com a curva de inversão.

Foi feita uma revisão da literatura sobre esta propriedade e foi apresentado como os pesquisadores estão aplicando-a ao estudar o comportamento do dióxido de carbono puro, utilizando o conhecimento de relações PVT.

Ao contrário das abordagens usuais da literatura, nas quais é calculado o coeficiente de Joule-Thomson, calculou-se a temperatura final de estrangulamento para diferentes equações de estado. A abordagem proposta baseou-se no conceito de propriedade residual, a fim de facilitar o cálculo da temperatura final de estrangulamento e obtê-la diretamente. Vale ressaltar que foi preciso calcular derivadas e integrais de equações complexas. Logo, para o cálculo do calor específico isobárico real, necessário para o cálculo do coeficiente de Joule-Thomson, seria necessário determinar duas derivadas, sendo uma delas de segunda ordem e posteriormente integrá-las o que tornaria o esforço ainda maior.

A temperatura final de estrangulamento foi obtida para as EDE's SRK, PR, BMG, Huang e SP. Os resultados da simulação computacional foram comparados com os dados experimentais da literatura nas condições supercríticas.

Ao descrever a temperatura final de estrangulamento do fluido depois de passar por um processo de estrangulamento, observou-se que, para temperaturas maiores do que 900 K, o erro relativo obtido pela EDE tende a diminuir em todos os casos, exceto com a EDE Huang, em virtude do comportamento dos gases reais se tornarem mais próximos da idealidade nesta condição. O comportamento obtido por PR foi melhor do que o obtido pela equação SRK. Nas reduções mais altas de pressão (900 atm para 800 atm e 1000 atm para 850 atm), observou-se que o erro relativo obtido pela EDE Huang estão mais próximos de zero. Os resultados obtidos pelas EDE's BMG e SP foram semelhantes nas baixas e moderadas pressões, destacando-se a EDE BMG.

Portanto, em virtude do bom desempenho obtido pela EDE cúbica PR, conclui-se que ela é a equação de estado indicada para o estudo da expansão do gás após passar por uma obstrução em processos de escoamento do CO₂ em tubulações, através do cálculo da temperatura final de estrangulamento a uma dada queda de pressão. Porém, para confirmar estes resultados, é imprescindível o cálculo da curva de inversão Joule-Thomson, que consiste num teste rigoroso da EDE. Desta forma, o próximo capítulo irá confrontar o poder de cálculo das equações cúbicas e multiparamétricas ao prever a curva de inversão com fins de confirmar qual é a equação de estado mais acurada para descreve o efeito Joule-Thomson do CO₂ puro.

III.A- Erro Relativo Percentual da Temperatura de Saída de Estrangulamento do CO₂ Puro.

Neste Apêndice serão apresentados os erros relativos determinados pelas EDE's SRK, PR, BMG, SP e Huang para o CO₂ puro em relação aos dados experimentais investigados (PRICE, 1956).

Tabela III.A.1 - Erro relativo da temperatura de saída de estrangulamento (T2) calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para o $\Delta P=50$ atm (PRICE, 1956).

Erro Relativo (%)							
P1(ENT)	P2(SAI)	T1(ENT)	T2 SRK	T2 PR	T2 BMG	T2 SP	T2 Huang
$\Delta P= 50$ atm							
100	50	373	0,26	0,03	5,86	7,06	7,31
100	50	423	0,15	0,12	3,79	4,82	12,36
100	50	473	0,13	0,11	2,58	3,48	15,54
100	50	523	0,04	0,16	1,82	2,62	17,62
100	50	573	0,35	0,68	0,81	1,52	19,44
100	50	623	0,14	0,16	0,94	1,60	20,05
100	50	673	0,11	0,02	0,71	1,31	20,77
100	50	723	0,18	0,06	0,55	1,11	21,30
100	50	773	0,21	0,01	0,34	0,82	22,02
100	50	873	0,22	0,09	0,21	0,63	22,50
100	50	973	0,22	0,11	0,13	0,50	22,81
100	50	1173	0,22	0,11	0,08	0,41	
100	50	1273	0,22	0,09	0,05	0,36	
$\Delta P= 50$ atm							
200	150	373	0,30	0,14	3,79	4,61	2,37
200	150	423	0,31	0,13	2,80	3,50	0,56
200	150	473	0,23	0,08	2,03	2,65	3,11
200	150	523	0,27	0,06	1,50	2,05	5,10
200	150	573	0,21	0,02	1,10	1,59	6,61
200	150	623	0,13	0,0001	0,79	1,24	7,73
200	150	673	0,18	0,02	0,58	0,99	8,52
200	150	723	0,15	0,0001	0,44	0,82	9,07
200	150	773	0,20	0,01	0,26	0,59	9,81
200	150	873	0,01	0,06	0,15	0,43	10,22
200	150	973	0,19	0,07	0,08	0,33	10,47
200	150	1173	0,19	0,09	0,03	0,26	10,63
200	150	1273	0,17	0,10	0,00	0,20	10,73

Tabela III.A.2 - Erro relativo da temperatura de saída de estrangulamento (T2) calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para o $\Delta P=100$ atm (PRICE, 1956).

Erro Relativo (%)							
P1(ENT)	P2(SAI)	T1(ENT)	T2 SRK	T2 PR	T2 BMG	T2 SP	T2 Huang
$\Delta P= 100$ atm							
300	200	373	0,38	0,20	4,97	6,32	4,99
300	200	423	0,67	0,46	4,45	5,62	2,88
300	200	473	0,46	0,33	3,38	4,39	0,28
300	200	523	0,40	0,22	2,50	3,40	3,30
300	200	573	0,35	0,08	1,83	2,63	5,90
300	200	623	0,23	0,05	1,32	2,05	8,04
300	200	673	0,20	0,04	0,96	1,63	9,72
300	200	723	0,29	0,03	0,72	1,33	11,00
300	200	773	0,32	0,06	0,42	0,94	12,72
300	200	873	0,32	0,11	0,23	0,69	13,74
300	200	973	0,32	0,15	0,11	0,52	14,61
300	200	1173	0,30	0,14	0,02	0,39	14,72
300	200	1273	0,28	0,14	0,04	0,29	14,95
$\Delta P= 100$ atm							
900	800	423	0,05	0,13	0,13	0,68	0,03
900	800	473	0,09	0,21	0,03	0,67	0,16
900	800	523	0,01	0,14	0,02	0,63	0,25
900	800	573	0,02	0,13	0,04	0,59	0,33
900	800	623	0,06	0,13	0,04	0,53	0,37
900	800	673	0,10	0,01	0,03	0,48	0,36
900	800	723	0,09	0,02	0,02	0,43	0,29
900	800	773	0,13	0,02	0,01	0,36	0,09
900	800	873	0,14	0,02	0,10	0,23	0,43
900	800	973	0,11	0,0001	0,18	0,10	1,24
900	800	1173	0,09	0,04	0,23	0,02	2,14
900	800	1273	0,06	0,05	0,27	0,05	3,00

Tabela III.A.3 - Erro relativo da temperatura de saída de estrangulamento (T2) calculado pelas EDE's SRK, PR, SP, BMG e Huang em relação aos dados experimentais para o $\Delta P=150$ atm (PRICE, 1956).

Erro Relativo (%)							
P1(ENT)	P2(SAI)	T1(ENT)	T2 SRK	T2 PR	T2 BMG	T2 SP	T2 Huang
$\Delta P= 150$ atm							
600	450	423	0,11	0,30	1,24	2,65	1,51
600	450	473	0,02	0,25	1,48	2,70	1,89
600	450	523	0,26	0,02	1,58	2,66	1,98
600	450	573	0,39	0,15	1,46	2,42	1,64
600	450	623	0,39	0,14	1,18	2,03	0,86
600	450	673	0,29	0,13	0,91	1,68	0,22
600	450	723	0,37	0,11	0,69	1,39	1,45
600	450	773	0,27	0,08	0,47	1,11	2,79
600	450	873	0,19	0,01	0,12	0,68	5,37
600	450	973	0,23	0,01	0,06	0,43	7,44
600	450	1173	0,23	0,01	0,17	0,27	8,97
600	450	1273	0,22	0,01	0,24	0,15	10,03
$\Delta P= 150$ atm							
1000	850	423	0,27	0,09	0,09	1,03	0,09
1000	850	473	0,06	0,12	0,04	0,92	0,18
1000	850	523	0,04	0,15	0,01	0,84	0,27
1000	850	573	0,01	0,07	0,00	0,76	0,36
1000	850	623	0,12	0,05	0,00	0,68	0,43
1000	850	673	0,09	0,05	0,00	0,61	0,02
1000	850	723	0,21	0,03	0,01	0,56	0,44
1000	850	773	0,19	0,09	0,02	0,50	0,31
1000	850	873	0,25	0,11	0,06	0,39	0,17
1000	850	973	0,34	0,17	0,09	0,30	1,04
1000	850	1173	0,36	0,20	0,12	0,22	2,12
1000	850	1273	0,36	0,19	0,14	0,17	3,25

Capítulo IV – Curva de Inversão Joule-Thomson do Dióxido de Carbono Puro

IV. 1 Introdução

Este capítulo continua os estudos do Capítulo III e investiga a curva de inversão Joule-Thomson. O Capítulo III apresenta um embasamento teórico da expansão Joule-Thomson, seus efeitos e a relação entre a expansão Joule-Thomson e a temperatura de estrangulamento do fluido ao longo do escoamento. Logo, conceitos importantes como o coeficiente Joule-Thomson já foram definidos anteriormente.

O principal objetivo deste capítulo é descrever a curva de inversão do dióxido de carbono puro utilizando EDE's e destacar a importância do estudo da temperatura de inversão no escoamento compressível em tubulações industriais. Neste contexto, são apresentados alguns conceitos básicos para o entendimento do assunto e as deduções realizadas até obter a equação da curva de inversão para todas as EDE's utilizadas nesta dissertação. São apresentados ainda os resultados de simulações para investigação desta propriedade aplicada ao escoamento de CO₂ puro. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais disponíveis na literatura.

Na seção IV.2 é feito um estudo de sinal Joule-Thomson e é definida a curva de inversão, destacando a sua importância no estudo do escoamento de fluidos em tubulações industriais. Na seção IV.3 são apresentadas as expressões utilizadas neste trabalho para o cálculo da curva de inversão utilizando EDE's. Na seção IV.4 são apresentados os resultados obtidos a partir de simulação computacional. Por fim, este capítulo se encerra na seção IV.5 onde é apresentada uma breve conclusão.

IV. 2 Estudo do Sinal do μ_{JT} e o Conceito da Curva de Inversão

Nesta seção é definida a curva de inversão e as condições nas quais o fluido sofre o efeito de aquecimento ou de resfriamento durante uma expansão isoentálpica. Para maiores detalhes sobre a dedução das equações, veja o Apêndice B. Os detalhes conceituais estão dispostos no Capítulo III.

Como visto anteriormente no Capítulo III, o coeficiente Joule-Thomson pode ser representado como função da temperatura e do volume molar, $\mu = \mu(T, v)$, ou como função da temperatura e do fator de compressibilidade, $\mu = \mu(T, Z)$ (para maiores detalhes, veja o Apêndice B):

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{1}{C_p} \cdot \left[T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right], \quad \text{IV.1}$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \cdot \left[\frac{R \cdot T^2}{p} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \right], \quad \text{IV.2}$$

onde C_p é o calor específico isobárico real, T é a temperatura, p é a pressão, Z é o fator de compressibilidade, R é a constante universal dos gases e v é o volume molar. O calor específico isobárico real (C_p) é dado por (PERRY, 1997):

$$C_p = C_p^0 - T \cdot \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \cdot dv - \frac{T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} - R, \quad \text{IV.3}$$

onde C_p^0 é o calor específico isobárico ideal que é dado por (PERRY, 1997):

$$C_p^0 = 10,34 + 0,00274 \cdot T - \frac{195500}{T^2}, \quad \text{IV.4}$$

Da relação $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ da definição do coeficiente de Joule-Thomson, observa-se que

se o valor do coeficiente de Joule-Thomson for positivo ($\mu_{JT} > 0$), um decréscimo na pressão causará um decréscimo na temperatura e o gás será resfriado na expansão livre. Logo, da Eq. IV 1 conclui-se que

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p > \frac{v}{T}, \quad \text{IV.5}$$

Da expressão do coeficiente Joule-Thomson em termos do fator de compressibilidade, Eq. IV.2, quando o valor do coeficiente Joule-Thomson for positivo conclui-se que:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p > 0, \quad \text{IV.6}$$

Por outro lado, para uma EDE explícita em termos de volume, estes resultados podem ser observados igualando-se a Eq. IV.1 e a equação Eq. IV.2, onde $v = \frac{Z \cdot R \cdot T}{p}$:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{v}{T} = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{R \cdot T}{p}, \quad \text{IV.7}$$

Portanto, quando o valor do coeficiente Joule-Thomson for maior do que zero, então:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p > \frac{v}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p > 0, \quad \text{IV.8}$$

Logo, quando o valor do coeficiente Joule-Thomson for positivo, a diferencial de Z em relação T a pressão constante também terá de ser positiva para que o fluido sofra um efeito de resfriamento durante uma expansão isentálpica.

Analogamente, quando o valor do coeficiente Joule-Thomson for negativo, a diferencial de Z em relação T à pressão constante também terá de ser negativa para que o fluido sofra um efeito de aquecimento durante uma expansão isentálpica.

O critério para a curva de inversão é que o coeficiente Joule-Thomson seja nulo ($\mu_{JT}=0$), portanto a curva de inversão é formada pelos pontos nos quais $\mu_{JT}=0$. Desta forma, da Eq. IV.1, quando o valor do coeficiente Joule-Thomson for igual a zero, então:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}, \quad \text{IV.9}$$

Analogamente, o critério da curva de inversão é dado em termos do fator de compressibilidade (Eq. IV.2) por:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = 0, \quad \text{IV.10}$$

Estes casos estão representados graficamente na Figura IV.1 que representa um gráfico de temperatura *versus* pressão. Esta figura mostra o lugar geométrico (curva de inversão) no qual um fluido sofre um efeito de resfriamento ou de aquecimento a uma dada pressão. A curva, mostrada na Figura IV.1, que passa através dos estados de temperatura e pressão é chamada de linha de inversão ou curva de inversão.

A partir da curva de inversão é possível obter a temperatura de inversão para uma dada pressão, a qual tem um importante significado físico. Do lado direito da linha de inversão o valor do coeficiente Joule-Thomson é negativo, isto é, nesta região a temperatura aumentará conforme o decréscimo da pressão, a entalpia constante, e o fluido será aquecido durante a expansão. Por outro lado, à esquerda da curva de inversão o coeficiente Joule-Thomson é positivo o que significa que ocorrerá resfriamento durante a expansão nesta região.

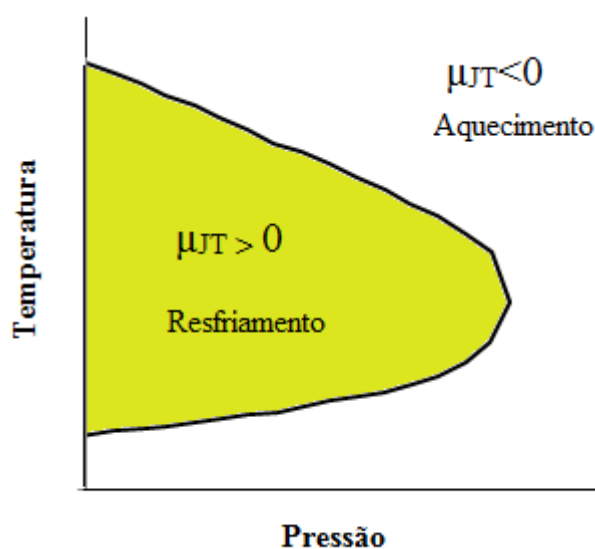


Figura IV.1 - Representação da curva de inversão.

O coeficiente Joule-Thomson é usualmente maior do que zero a temperatura ambiente, ou seja, um gás em expansão se resfria. As exceções são o hidrogênio (H_2) e o hélio (He) que se aquecem ao expandir. Todo gás tem, entretanto, uma temperatura característica, chamada de temperatura de inversão de Joule-Thomson, acima da qual μ_{JT} é negativo; no caso do hidrogênio, por exemplo, a temperatura de inversão é de 193 K.

Através da Figura. IV.1 observa-se que a maior temperatura na qual a curva de inversão intercepta o eixo de temperatura é chamada de máxima temperatura de inversão. Analogamente, a menor temperatura na qual a curva de inversão intercepta o eixo de

temperatura é chamada de mínima temperatura de inversão. Quando a temperatura inicial de uma expansão Joule-Thomson é maior do que a máxima temperatura de inversão nenhum resfriamento é possível.

A Figura IV.2 apresenta a curva de inversão Joule-Thomson para o oxigênio ((HENDRICKS, 1972). Observa-se que, tomando uma linha isentálpica qualquer, para uma dada queda de pressão o limite máximo para existência apenas do efeito de resfriamento é somente se o estado inicial estiver localizado sobre a curva de inversão. Neste caso, em uma linha isentálpica queda de pressão resultará em resfriamento do fluido. Se o estado inicial está do lado direito e fora da curva de inversão parte da expansão resulta em aquecimento, contrariando o efeito desejado.

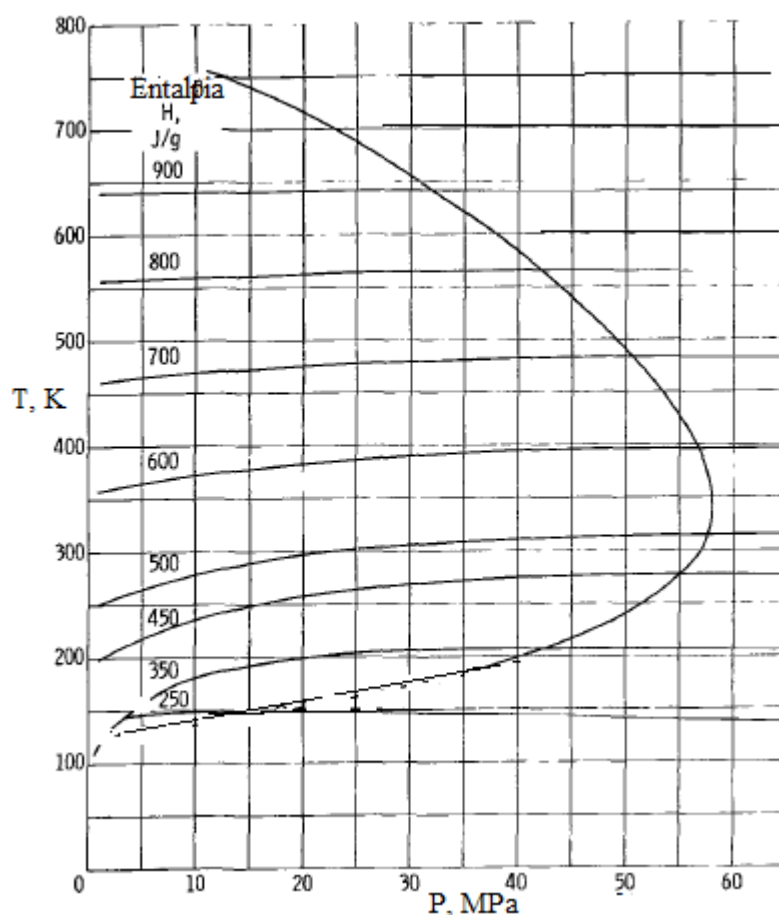


Figura IV.2 - Representação da curva de inversão Joule-Thomson do oxigênio com algumas linhas isentálpicas (HENDRICKS, 1972).

A Figura IV.3 apresenta uma linha de pressão que corta a curva de inversão em dois estados diferentes. Neste caso, refere-se às temperaturas de inversão superior e

inferior para uma dada pressão. Pode-se observar na Figura IV.3 que, para alguns fluidos, o processo de resfriamento é impossível, pois em certas condições de temperaturas não existe um estado inicial em que as linhas isentálpicas passem através do lugar geométrico da curva de inversão. Desta forma, o coeficiente Joule-Thomson é sempre negativo, ou seja, o fluido irá sofrer o efeito de aquecimento após passar por uma restrição. Estes fluidos são o hidrogênio e o hélio que possuem coeficientes negativos a baixas temperatura e pressão. Portanto, para estes dois gases, a temperatura deve ser artificialmente reduzida antes, para que o estrangulamento possa ser empregado, como fez Onnes em 1906 em seu experimento, quando anunciou que havia liquefeito o hélio na temperatura de 20,4 K (-252,7 °C), depois de resfriar esse elemento químico e expandi-lo livremente, pois, de acordo com o efeito Joule-Thomson (1862), a expansão livre faria baixar a temperatura desse gás nobre (FISHBANE *et al.*, 1993).

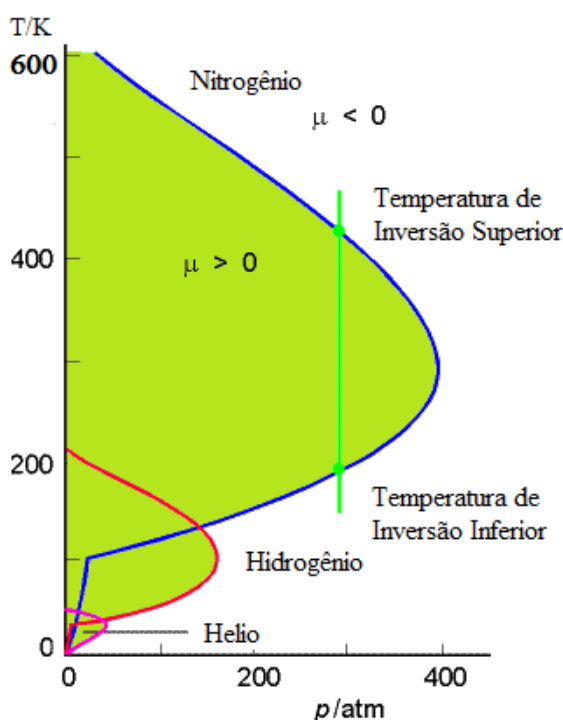


Figura IV.3 - Representação da curva de inversão de fluidos puros.
(FISHBANE *et al.*, 1993).

Portanto, como colocado anteriormente, a partir da curva de inversão é possível obter a temperatura de inversão para uma dada queda de pressão no gás.

IV.3 Cálculo da Curva de Inversão a partir do Conhecimento de Relações PVT

Nesta seção serão apresentadas as deduções das expressões utilizadas na literatura para calcular a curva de inversão a partir de uma equação de estado. Serão apresentadas as equações da curva de inversão para as EDE's cúbicas SRK e Peng-Robinson (PR) e as multiparamétricas BMG, Huang e Sterner-Pitzer (SP).

Sabendo-se que $Z=Z(T, v)$, a equação diferencial total para o fator de compressibilidade em função da temperatura e do volume molar é definida por:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial v}\right)_T \cdot dv, \quad \text{IV.11}$$

onde a temperatura (T) e o volume molar (v) são as variáveis independentes e o fator de compressibilidade (Z) a variável dependente.

Diferenciando a Eq. IV.11 em T , mantendo a pressão constante e aplicando o critério da curva de inversão (Eq. IV.10) obtêm-se:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial Z}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0, \quad \text{IV.12}$$

Substituindo a taxa de variação do volume com a temperatura a pressão constante $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ escrita pela Eq. IV.9 na Eq. IV.12, obtêm-se a expressão para determinar a curva de inversão a partir de uma EDE explícita em termos do fator de compressibilidade:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial Z}{\partial v}\right)_T \cdot \frac{v}{T} = 0, \quad \text{IV.13}$$

$$T \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v + v \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \text{IV.14}$$

Como as EDE's do tipo multiparamétrica estão explícitas em termos de $Z = Z(T, \rho)$, utilizando a regra da cadeia, a equação da curva de inversão será dada por:

$$T \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho - \rho \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_T = 0, \quad \text{IV.15}$$

IV.3.1 Expressões da Curva de Inversão para cada EDE

Para determinar a equação da curva de inversão para cada EDE, é necessária a expressão da derivada do fator de compressibilidade em função da temperatura mantendo constante o volume (cúbica) ou a densidade (multiparamétrica) e a expressão da derivada do fator de compressibilidade em função do volume (cúbica) ou da densidade (multiparamétrica) mantendo constante a temperatura. As derivadas $\left(\frac{\partial Z}{\partial v} \right)_T$ e $\left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_T$ para as EDE's SRK, PR, BMG, SP e Huang estão apresentadas na Tabela IV.1, onde T é a temperatura, v o volume molar, R a constante universal dos gases, Z o fator de compressibilidade, $a(T)$ é o termo de atração em função da temperatura, b o co-volume, $\frac{da}{dT}$ é a derivada do termo de atração com a temperatura a volume constante (veja o Apêndice C), a é uma função da temperatura, representada por combinações de diferentes termos polinomiais, e os demais parâmetros estão resumidos no Capítulo II desta dissertação.

Tabela IV.1 – Derivada do fator de compressibilidade em função do volume a temperatura constante para as EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang.

EDE	Estrutura
SRK	$\left(\frac{\partial Z}{\partial v}\right)_T = \frac{-b}{(v-b)^2} + \frac{a(T)}{R \cdot T \cdot (v+b)^2}$
PR	$\left(\frac{\partial Z}{\partial v}\right)_T = \frac{-b}{(v-b)^2} + \frac{a(T)}{R \cdot T} \left(\frac{-v^2 - b^2}{(v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b))^2} \right)$
BMG	$\left(\frac{\partial Z}{\partial \rho}\right)_T = \frac{B}{R} + \frac{2 \cdot \rho \cdot C}{R} + \frac{3 \cdot \rho^2 \cdot D}{R} + \frac{4 \cdot \rho^3 \cdot E}{R} + \frac{5 \cdot \rho^4 \cdot F}{R} + \frac{2 \cdot \rho \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2)}{R} \cdot (H \cdot \rho^2 + G) +$ $\left(\frac{2 \cdot H \cdot \rho^3}{R}\right) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) - \frac{2 \cdot \rho^3 \cdot a_{20}^2 \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2)}{R} \cdot (H \cdot \rho^2 + G)$
Huang	$\left(\frac{\partial Z}{\partial \rho}\right)_T = \frac{b_2}{\rho_c} + \frac{2 \cdot \rho}{\rho_c^2} \cdot b_3 + \frac{3 \cdot \rho^2}{\rho_c^3} \cdot b_4 + \frac{4 \cdot \rho^3}{\rho_c^4} \cdot b_5 + \frac{5 \cdot \rho^4}{\rho_c^5} \cdot b_6 +$ $b_7 \cdot \frac{2 \cdot \rho}{\rho_c^2} \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) + b_7 \cdot \rho^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) \cdot \left(-\frac{2 \cdot \rho \cdot C_{21}}{\rho_c^2}\right) +$ $b_8 \cdot \frac{4 \cdot \rho^3}{\rho_c^4} \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) + b_8 \cdot \rho^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) \cdot \left(-\frac{2 \cdot \rho \cdot C_{21}}{\rho_c^2}\right) + \frac{C_{22}}{\rho_c} \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) +$ $C_{23} \cdot \left(\frac{2 \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{\rho_c}{\rho^2}\right) \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + C_{23} \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\rho'}\right) \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{C_{25} \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho_c}{\rho^2}\right) +$ $C_{24} \cdot \left(\frac{2 \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{\rho_c}{\rho^2}\right) \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + C_{24} \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\rho'}\right) \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{C_{26} \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho_c}{\rho^2}\right)$
SP	$\left(\frac{\partial Z}{\partial \rho}\right)_T = a_1 + (a_7 \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - a_7 \cdot \rho \cdot a_8 \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho)) + (a_9 \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - a_9 \cdot \rho \cdot a_{10} \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho)) -$ $\frac{\left(\left(a_3 + 4 \cdot a_4 \cdot \rho + 9 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 16 \cdot a_6 \cdot \rho^3\right) \cdot \left(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4\right)^2\right)}{\left(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4\right)^4}$ $\frac{2 \cdot \left(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4\right) \cdot \left(a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3\right) \cdot \left(a_3 \cdot \rho + 2 \cdot a_4 \cdot \rho^2 + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^3 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^4\right)}{\left(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4\right)^4}$

Como visto anteriormente no Capítulo III, a taxa de variação do fator de compressibilidade com a temperatura para as EDE's investigadas estão resumidas na Tabela IV. 2.

Tabela IV.2 – Derivada do fator de compressibilidade em função da temperatura para as EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang.

EDE	Estrutura
SRK	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v = \frac{-1}{T} \cdot \frac{1}{R \cdot (v+b)} \cdot \frac{da}{dT} + \frac{a(T)}{R \cdot T^2 \cdot (v+b)}$
PR	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v = \frac{-1}{T} \cdot \frac{v}{R \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]} \cdot \frac{da}{dT} + \frac{v \cdot a(T)}{R \cdot T^2 \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]}$
BMG	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho}{R} + \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^2}{R} + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^3}{R} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^4}{R} + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^5}{R} +$ $\left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^2}{R} + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^4}{R} \right] \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2)$
Huang	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \left(\frac{\partial b_2}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho' + \left(\frac{\partial b_3}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^2 + \left(\frac{\partial b_4}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^3 + \left(\frac{\partial b_5}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^4 + \left(\frac{\partial b_6}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^5 +$ $\left(\frac{\partial b_7}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^2 \cdot e^{(-C_{21} \cdot \rho'^2)} + \left(\frac{\partial b_8}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^4 \cdot e^{(-C_{21} \cdot \rho'^2)} + C_{22} \cdot \rho' \cdot \left(\frac{-2}{T_c} + \frac{2 \cdot T}{T_c^2}\right) \cdot e^{(-C_{27} \cdot \Delta T^2)} +$ $C_{23} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2}\right) \cdot e^{(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2)} + C_{24} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2}\right) \cdot e^{(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2)}$
SP	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \left(\frac{\partial a_1}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_7}{\partial T}\right)_\rho \cdot e^{(-a_8 \cdot \rho)} - a_7 \cdot \left(\frac{\partial a_8}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho^2 \cdot e^{(-a_8 \cdot \rho)} +$ $\rho \cdot \left(\frac{\partial a_9}{\partial T}\right)_\rho \cdot e^{(-a_{10} \cdot \rho)} - a_9 \cdot \left(\frac{\partial a_{10}}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho^2 \cdot e^{(-a_{10} \cdot \rho)} +$ $\frac{\left[\left(\frac{\partial a_3}{\partial T}\right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T}\right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T}\right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T}\right)_\rho \right] \cdot (-\rho) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4}$ $\frac{\left[\left(\frac{\partial a_2}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T}\right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T}\right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T}\right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T}\right)_\rho \right] \cdot (-\rho) \cdot (2 \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)) \cdot (a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4}$

Logo, substituindo as equações resumidas na Tabela IV.1 e IV.2 na Eq. IV.14 (se cúbicas) e na Eq. IV.15 (se multiparamétrica) obtêm-se a expressão da curva de inversão para as EDE's SRK, PR, BMG, Huang e SP as quais estão sintetizadas nas Tabela IV.3 e IV.4.

Tabela IV.3 – Expressão da curva de inversão para as EDE's SRK, PR, BMG e Huang.

EDE	Estrutura
SRK	$T \cdot \left(\frac{-1}{R \cdot (v+b)} \left[\frac{da}{dT} \cdot T - a(T) \right] \right) + v \cdot \left(\frac{-b}{(v-b)^2} + \frac{a(T)}{R \cdot T \cdot (v+b)^2} \right) = 0$
PR	$T \cdot \left(\frac{-v}{R \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]} \left[\frac{da}{dT} \cdot T - a(T) \right] \right) + v \cdot \left(\frac{-b}{(v-b)^2} + \frac{a(T)}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{-v^2 - b^2}{(v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b))^2} \right) \right) = 0$
BMG	$T \cdot \left(\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho}{R} + \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^2}{R} + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^3}{R} + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^4}{R} + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^5}{R} + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^2}{R} \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a^2_{20}) + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{\rho^4}{R} \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a^2_{20}) \right) - \rho \cdot \left(\frac{B}{R} + \frac{2 \cdot \rho \cdot C}{R} + \frac{3 \cdot \rho^2 \cdot D}{R} + \frac{4 \cdot \rho^3 \cdot E}{R} + \frac{5 \cdot \rho^4 \cdot F}{R} + \frac{2 \cdot \rho \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a^2_{20})}{R} \cdot (H \cdot \rho^2 + G) + \left(\frac{2 \cdot H \cdot \rho^3}{R} \right) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a^2_{20}) - \frac{2 \cdot \rho^3 \cdot a^2_{20} \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a^2_{20})}{R} \cdot (H \cdot \rho^2 + G) \right) = 0$
Huang	$T \cdot \left(\left(\frac{\partial b_2}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^1 + \left(\frac{\partial b_3}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^2 + \left(\frac{\partial b_4}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^3 + \left(\frac{\partial b_5}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^4 + \left(\frac{\partial b_6}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^5 + \left(\frac{\partial b_7}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) + \left(\frac{\partial b_8}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) + C_{22} \cdot \rho^1 \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{-2}{T_c} + \frac{2 \cdot T}{T_c^2} \right) + C_{23} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho^1} \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) + C_{24} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho^1} \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \right) - \rho \cdot \left(\frac{b_2}{\rho_c} + \frac{2 \cdot \rho}{\rho_c^2} \cdot b_3 + \frac{3 \cdot \rho^2}{\rho_c^3} \cdot b_4 + \frac{4 \cdot \rho^3}{\rho_c^4} \cdot b_5 + \frac{5 \cdot \rho^4}{\rho_c^5} \cdot b_6 + b_7 \cdot \frac{2 \cdot \rho}{\rho_c^2} \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) + b_8 \cdot \rho^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) \cdot \left(-\frac{2 \cdot \rho \cdot C_{21}}{\rho_c^2} \right) + b_8 \cdot \frac{4 \cdot \rho^3}{\rho_c^4} \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) + b_8 \cdot \rho^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) \cdot \left(-\frac{2 \cdot \rho \cdot C_{21}}{\rho_c^2} \right) + \frac{C_{22}}{\rho_c} \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) + C_{23} \cdot \left(\frac{2 \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{\rho_c}{\rho^2} \right) \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + C_{23} \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\rho^1} \right) \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{C_{25} \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho_c}{\rho^2} \right) + C_{24} \cdot \left(\frac{2 \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{\rho_c}{\rho^2} \right) \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + C_{24} \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\rho^1} \right) \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{C_{26} \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho_c}{\rho^2} \right) \right) = 0$

Tabela IV.4 – Expressão da curva de inversão para a EDE SP.

EDE	Estrutura
SP	$T \cdot \left[\left(\frac{\partial a_1}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho + \rho \cdot \left[\left(\frac{\partial a_7}{\partial T} \right)_\rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - a_7 \cdot \left(\frac{\partial a_8}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \right] + \right.$ $\left. \rho \cdot \left[\left(\frac{\partial a_9}{\partial T} \right)_\rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - a_9 \cdot \left(\frac{\partial a_{10}}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \right] + \right.$ $\left. \frac{\left(\left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho \right) \cdot (-\rho) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right.$ $\left. \frac{\left(\left(\frac{\partial a_2}{\partial T} \right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho \right) \cdot (-\rho) \cdot \left(2 \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \right) \cdot (a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right.$ $\left. \rho \cdot \left[\frac{a_1 + (a_7 \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - a_7 \cdot \rho \cdot a_8 \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho)) + (a_9 \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - a_9 \cdot \rho \cdot a_{10} \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho)) - \left((a_3 + 4 \cdot a_4 \cdot \rho + 9 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 16 \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \right)^2}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} - \frac{\left(2 \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \right) \cdot (a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_3 \cdot \rho + 2 \cdot a_4 \cdot \rho^2 + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^3 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^4)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right] = 0$

- Comentários Adicionais

Assim como no capítulo anterior, embora seja pequena a diferença na forma funcional entre as EDE's cúbicas SRK e PR, a expressão final das suas curvas de inversão são bastante diferentes. Analogamente, as expressões para determinar a curva de inversão para as EDE's BMG, Huang e SP, caracterizadas como multiparamétricas, também foram obtidas analiticamente e observou-se o quão complexas são as equações da curva de inversão para estas EDE's.

IV. 4 Metodologia

As EDE's PR, SRK, BMG, Huang e SP foram investigadas com a finalidade de verificar qual a mais adequada para determinar a curva de inversão do dióxido de carbono puro em diferentes condições. Os resultados são comparados com dados experimentais da literatura.

A curva de inversão foi obtida para as EDE's SRK, PR, BMG, Huang e SP por meio da equação da curva de inversão deduzida anteriormente, e comparada com quatro fontes de dados experimentais diferentes da literatura, como disposto na Tabela IV.5.

Vale ressaltar que na literatura existem poucos dados disponíveis de curva de inversão, o que restringe a validação para muitos fluidos puros, como o CO₂.

Tabela IV.5 - Dados experimentais de curva de inversão para o CO₂

	Temperatura (K)	Pressão (MPa)
Price (1956)	273-1273	1-100
Chacín <i>et al.</i> (1999)	50-1300	1-100
Behzad <i>et al.</i> (2004)	230-1300	1-100
Roebuck <i>et al.</i> (1942)	200-300	1-100

O cálculo da curva de inversão consiste em obter os pontos de temperatura e pressão através da solução das expressões obtidas na seção anterior para cada equação de estado. A expressão da curva de inversão é uma função da temperatura e do volume ou da densidade, $f_1(T, v \text{ ou } \rho)=0$. Já a equação de estado, uma função da temperatura, do volume ou da densidade e da pressão, $f_2(T, v \text{ ou } \rho, p)=0$. Logo, o problema pode ser formulado por:

$f_1(T, v \text{ ou } \rho)=0$: equação da curva de inversão específica para cada EDE (Eq. IV.14 para as cúbicas e Eq. IV.15 para as multiparamétricas);

$f_2(T, v \text{ ou } \rho, p)=0$: a própria EDE.

Para resolver o sistema de equações não-lineares, uma variável deveria ser especificada a fim de determinar a temperatura e pressão de inversão. Fixou-se então a temperatura para calcular inicialmente o volume molar (ou a densidade) através de f_1 e, em seguida, calculou-se a pressão através de f_2 , ou seja, a equação de estado explícita na pressão. Sabendo-se que a convergência e a consequente obtenção de uma solução podem depender fortemente da estimativa inicial, foi necessário fornecer uma estimativa inicial bem próxima do valor esperado para a raiz da equação f_1 , ou seja, v (ou ρ se multiparamétrica).

Portanto, o problema consiste na solução de uma única equação não linear que é a equação da curva de inversão. Vale ressaltar que com esta abordagem é possível mapear a função da curva de inversão a fim de fornecer uma estimativa inicial mais precisa para o volume.

Para a resolução do problema, inicialmente, foi feito o mapeamento da função, com conseqüente solução da equação da curva de inversão utilizando o algoritmo *fzero* do MATLAB que é uma rotina baseada no método da bissecção. O algoritmo *fzero* é útil para encontrar os zeros de uma função não linear e está disponível no *toolbox* de otimização do MATLAB 7.0 (licenciado pela Universidade Federal da Bahia).

Os resultados obtidos do mapeamento da curva de inversão para uma dada temperatura estão ilustrados nas Figuras IV.4 e IV.5. A Figura IV.4 apresenta o mapeamento obtido pelas EDE's cúbicas SRK e PR a uma dada temperatura e a Figura IV.5 mostra o mapeamento obtido pelas EDE's multiparamétricas Huang e SP. Observa-se que é possível visualizar, a uma dada temperatura, estimativas com significado físico para a solução do volume molar (Figura IV.4) ou da densidade (Figura IV.5) a partir da equação da curva de inversão. Em ambos os casos observa-se a presença de valores positivos de v^* e ρ^* para os quais a função $f(v^*) = 0$ e $f(\rho^*) = 0$.

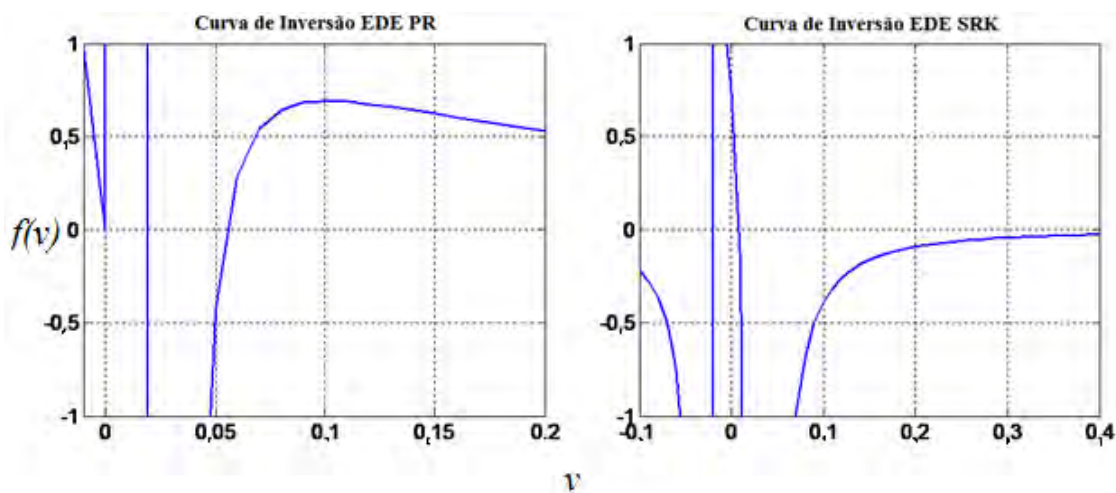


Figura IV.4 - Representação do mapeamento das EDE's cúbicas SRK e PR.

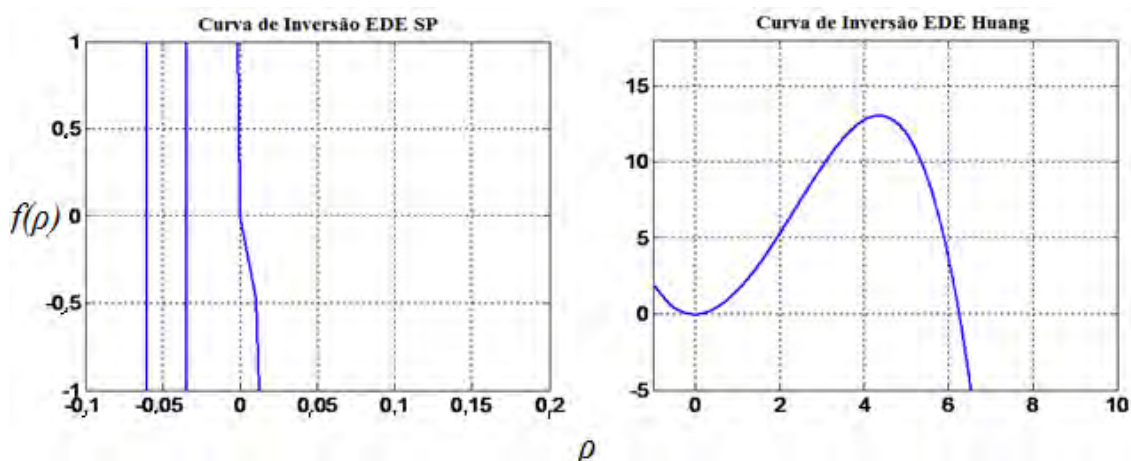


Figura IV.5 - Representação do mapeamento das EDE's multiparamétricas Huang, SP e Huang.

Esta metodologia foi utilizada para calcular a curva de inversão, isto é, os pares T e v que satisfazem a equação da curva de inversão foram utilizados em cada EDE para determinar os pares T e p e traçar a curva de inversão.

IV. 5 Resultados e Discussão

As Figuras IV.6 e IV.7 comparam o comportamento da curva de inversão para as quatro fontes de dados experimentais adotadas neste trabalho (Tabela IV.5) com as curvas obtidas a partir das EDE's aqui investigadas. A Figura IV.6 apresenta o comportamento obtido pelas EDE's cúbicas SRK e PR e a Figura IV.7 apresenta o comportamento obtido pelas EDE's multiparamétricas BMG, Huang e SP. Observa-se que, embora o intervalo estudado por Roebuck *et al.* (1942) seja pequeno, todas as equações de estado, exceto BMG, apresentam uma boa previsão para estes dados experimentais que representam apenas a fase líquida e gasosa. Por outro lado, observa-se que os dados experimentais dispostos em Chacín *et al.* (1999), os quais representam as fases líquida e gasosa e as condições supercríticas, apresentam uma diferença na curva de inversão em relação aos demais dados experimentais e em relação aos resultados calculados pelos modelos PR (Figura IV.6), Huang e SP (Figura IV.6). Porém, as EDE SRK (Figura IV.5) e BMG (Figura IV.7) apresentam-se mais próximas dos dados de Chacín *et al.* (1999) ao representar a curva de inversão superior (fluido supercrítico). Os dados experimentais apresentados por Behzad *et al.* (2004) são os mais abrangentes, pois contemplam uma faixa maior de temperatura e pressão comparativamente às faixas

estudadas pelos outros autores, como Chacín *et al.* (1999). Estes dados representam as fases líquida e gasosa. Os desvios obtidos pelas EDE's em relação aos dados experimentais apresentados por Chacín *et al.* (1999) podem estar associados ao fato de representarem a curva de inversão em uma região de líquido na qual as EDE's podem não ter sido validadas. Roebuck *et al.* (1942), por exemplo, investigou o comportamento do CO₂ apenas nas fases líquida e gasosa com pressões inferiores a 300 atm.

De maneira geral, observa-se que para as fontes de dados experimentais apresentados por Price (1956), Roebuck *et al.* (1942) e Behzad *et al.* (2004), todas as equações de estado, excetuando a EDE BMG, apresentaram resultados satisfatórios da curva de inversão inferior (fases líquida e gasosa e de fluido supercrítico), sendo adequadas para as condições de resfriamento nas condições de temperaturas entre 200 K e 630 K. Entretanto, a curva prevista pela EDE Huang (Figura IV.7) está mais próxima da curva experimental de Price (1956), Roebuck *et al.* (1942) e Behzad *et al.* (2004), respondendo de forma mais acurada todo o perfil da curva de inversão, sobretudo na condição supercrítica. Por outro lado, a EDE PR (Figura IV.6) apresenta-se satisfatória, pois responde de forma adequada todo o perfil da curva de inversão, exceto na máxima pressão de inversão.

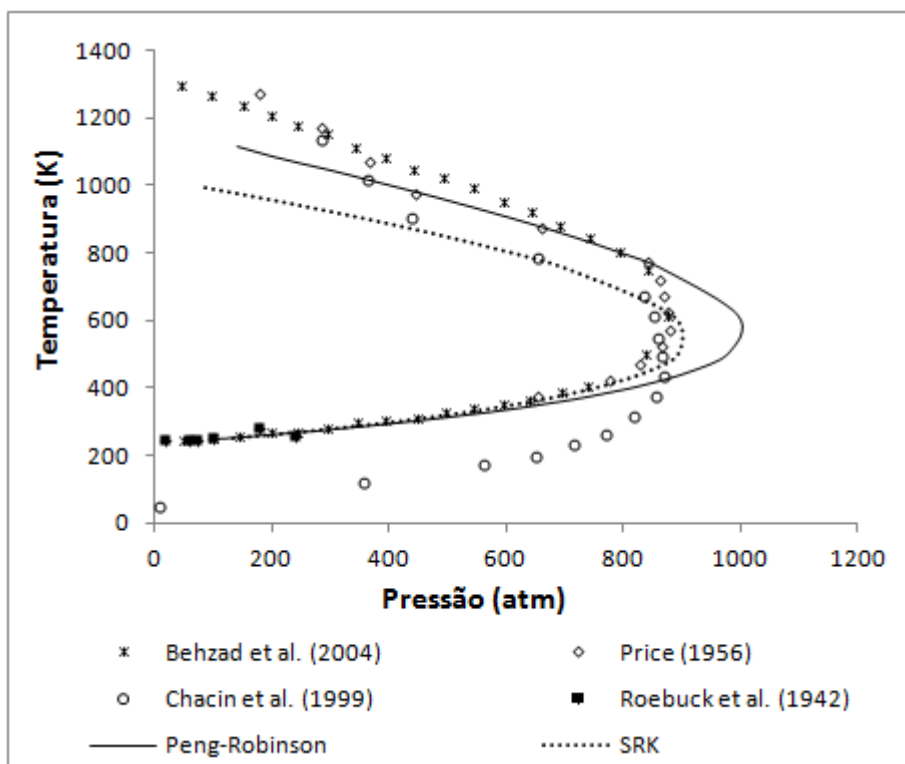


Figura IV.6 - Curva de inversão do CO₂ relatada na literatura e calculada pela EDE cúbica PR e SRK.

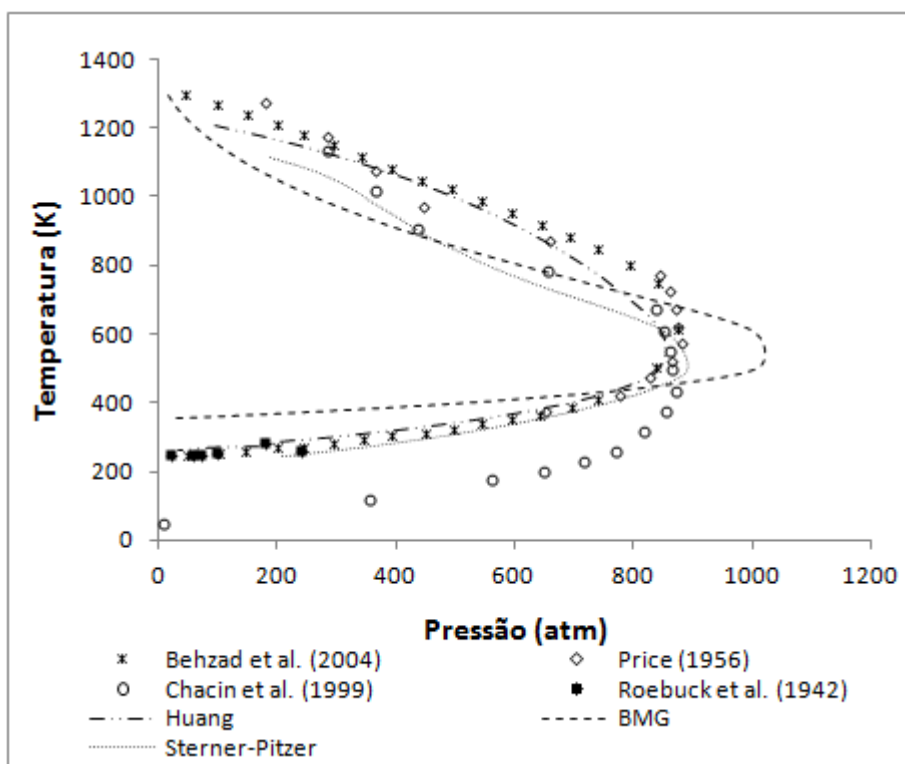


Figura IV.7 - Curva de inversão do CO₂ relatada na literatura e calculada pela EDE multiparamétrica BMG, Huang e SP.

A maior pressão na qual a curva de inversão satisfaz a condição de resfriamento é dada pela máxima pressão de inversão que, para o dióxido de carbono, equivale a 875 atm para uma temperatura de 612 K. A EDE que melhor representa esta condição é a EDE SRK, pois dá uma previsão mais acurada da máxima pressão de inversão, conforme mostra a Tabela IV.6. Vale ressaltar que a análise da forma funcional e dos parâmetros da equação de estado é muito importante para avaliar o poder de cálculo da mesma. Observa-se, mais uma vez, que uma pequena diferença funcional entre as EDE cúbicas SRK e PR e uma pequena modificação nos parâmetros destas equações resultam numa grande diferença nos resultados obtidos pelas mesmas.

Tabela IV.6 - Erro relativo (%) da máxima pressão de inversão obtida pelas EDE's.

Erro relativo (%) da máxima pressão de inversão (atm)				
SRK	PR	BMG	SP	Huang
1,3063	13,9291	14,0674	3,008	3,1879

A máxima pressão de inversão é útil para monitorar a pressão limite na qual o fluido deixa de resfriar numa expansão livre. Vale lembrar que a região localizada no interior da curva de inversão é aquela na qual o fluido é resfriado após uma queda de pressão. A condição supercrítica, faixa mais aplicada na literatura e estudada neste capítulo, é a mais utilizada na indústria em aplicações com o CO₂, por exemplo, ao provocar o resfriamento de fluidos em linhas de escoamento. Neste caso, se a temperatura de entrada do CO₂ em uma tubulação, para uma dada queda de pressão, for menor do que a mínima temperatura de inversão do fluido (Figura IV.1 e IV.2), nenhum resfriamento será possível no processo, pois, para uma dada queda de pressão, observa-se que o limite para haver o efeito de resfriamento é se o estado inicial estiver localizado sobre a curva de inversão, onde certas linhas isentálpicas conduzem ao efeito de resfriamento. O processo de resfriamento também será impossível se existirem condições nas quais, para certas condições de temperaturas, não existir um estado inicial no qual as linhas isentálpicas passem através do lugar geométrico da curva de inversão.

Por estes motivos, o cálculo da curva de inversão é tão importante e constitui um teste rigoroso para a EDE, que deve descrever adequadamente o lugar geométrico da curva de inversão. Para comprovar a validade das EDE's estudadas, calculou-se dois tipos de erros diferentes. Esta abordagem comparativa do erro é a mesma abordagem

utilizada na comparação do volume molar detalhada anteriormente no Capítulo II. A Tabela IV.7 apresenta o comportamento do erro relativo médio e do erro padrão obtidos entre os dados experimentais da curva de inversão do CO₂ e os resultados previstos pelas EDE SRK, PR, BMG, SP e Huang. A fonte de dados experimentais utilizada nesta comparação é disponibilizada por Behzad *et al.* (2004) por ser a mais abrangente e agregar as condições de interesse deste trabalho. Através da Tabela IV.7 confirma-se que a EDE que apresenta resultados mais adequados da curva de inversão é a equação Huang, cujos erros padrão e relativo médio são sempre menores. A EDE PR apresenta o segundo melhor desempenho. Vale ressaltar que a diferença obtida nos valores dos desvios está relacionada com a forma funcional da equação do erro padrão e do erro relativo médio.

Tabela IV.7 - Erro relativo médio e padrão obtidos pelas EDE's em relação aos dados experimentais da curva de inversão (BEHZAD *et al.*, 2004).

EDE	Erro Relativo Erro Padrão	
	Médio (%)	(%)
PR	0,56	15,65
SRK	2,13	53,17
Huang	0,26	7,76
BMG	1,33	30,56
SP	1,07	30,05

Portanto, de maneira geral, observa-se que a EDE Huang é a que melhor descreve a curva de inversão do CO₂ puro tanto nas fases líquida e gasosa quanto nas condições supercríticas, sendo estas as condições de temperatura e pressão disponibilizadas na literatura da curva de inversão do CO₂ puro. Por outro lado, a EDE PR também apresenta resultados adequados e satisfatórios, sobretudo na curva de inversão inferior, além de possuir a vantagem de descrever com qualidade todas as propriedades analisadas nesta dissertação. Logo, em virtude do bom desempenho dos resultados obtidos pela EDE cúbica PR neste capítulo, ao traçar a curva de inversão, que constitui um teste rigoroso para a EDE, e, do poder de cálculo na previsão de propriedades como volume molar e temperatura de estrangulamento, obtidos nos capítulos anteriores, concluiu-se que a EDE cúbica PR é a equação de estado mais indicada para o estudo do resfriamento em escoamentos com o CO₂.

A Figura IV.8 apresenta, de maneira geral, no diagrama $p \times v$ a distribuição das EDE estudadas para as regiões de líquido, de vapor superaquecido, de equilíbrio líquido-vapor e região de fluido supercrítico, de acordo com os resultados obtidos anteriormente.

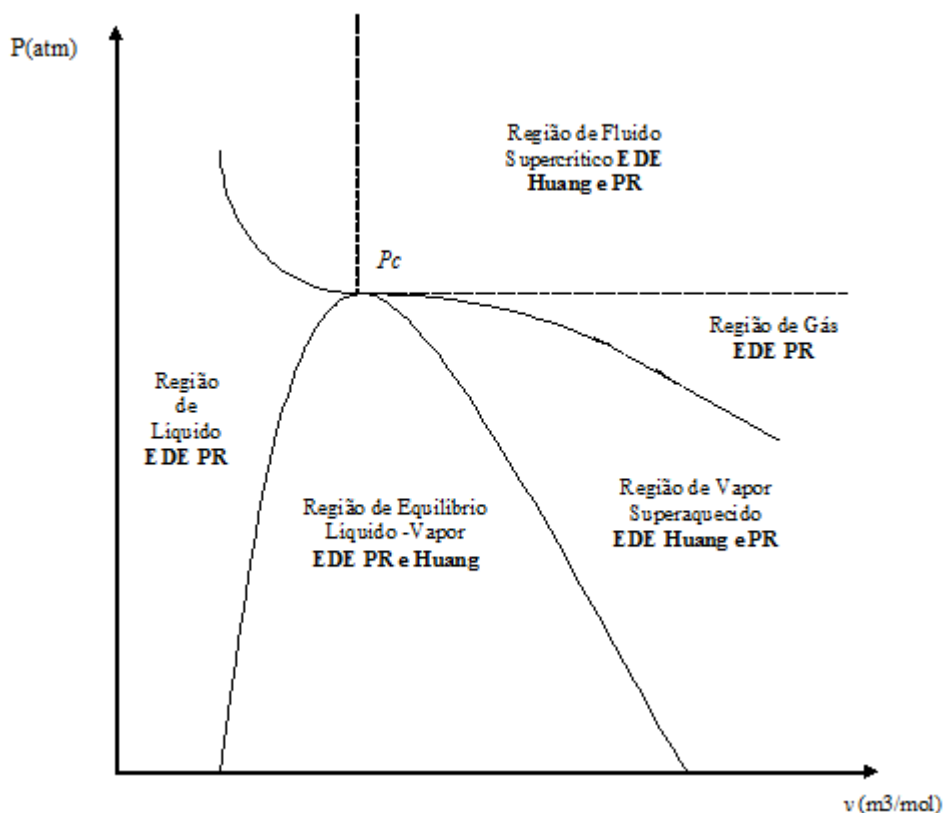


Figura IV.8 - Distribuição das EDE's estudadas para as regiões de líquido, vapor, de equilíbrio líquido-vapor e região supercrítica de acordo com o diagrama $p \times v$.

A Figura IV.9 apresenta, resumidamente, a distribuição, por faixas de temperatura e pressão, das EDE's que apresentam um melhor desempenho em relação à descrição da curva de inversão do CO_2 puro. Esta figura mostra a distribuição das EDE's para as regiões de fase líquida, de fase gasosa e de fluido supercrítico, de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases para o CO_2 . Observa-se nesta Figura que a maior parte dos dados experimentais disponíveis na literatura agrega à região de fluido supercrítico e a fase líquida.

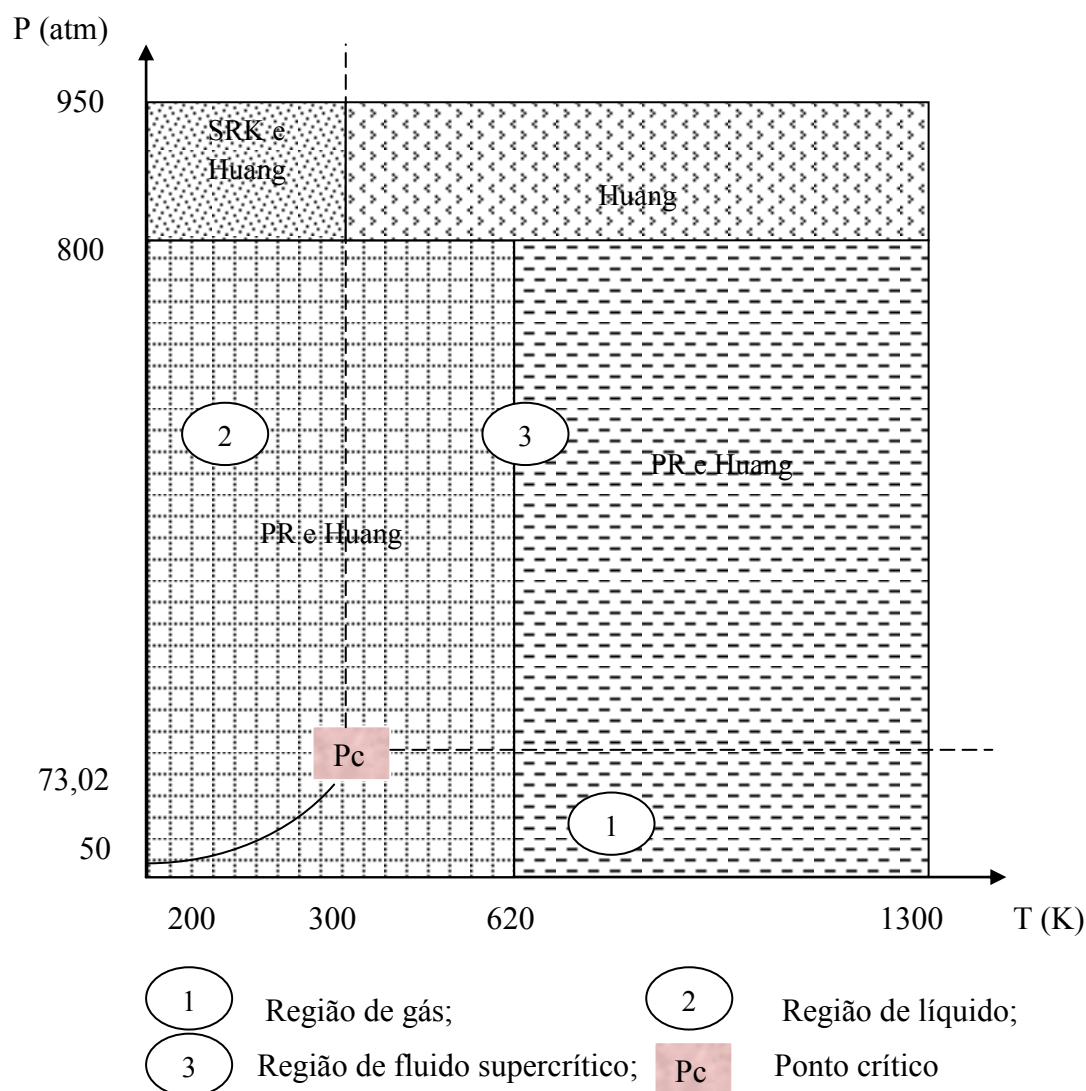


Figura IV.9 - Distribuição das EDE's estudadas por faixas de temperatura e pressão.

IV. 6 Conclusões

A utilização de EDE para análise da curva de inversão do dióxido de carbono é uma alternativa atraente para testar o potencial de cálculo de uma equação de estado.

Foi feita uma revisão da literatura sobre a aplicação da curva de inversão no estudo do comportamento do dióxido de carbono puro, utilizando o conhecimento de relações PVT. Observou-se que muitos autores utilizaram a curva de inversão ao fazer uma análise comparativa das EDE's, sobretudo nas condições supercríticas.

Foram apresentadas as expressões utilizadas neste trabalho para o cálculo da curva de inversão utilizando EDE's. Os resultados da simulação computacional foram comparados com os dados experimentais da literatura. Observou-se que as EDE's Huang

e PR apresentaram os resultados mais satisfatórios. A curva de inversão obtida pela EDE Huang foi bem próxima das curvas de inversão experimentais de Behzad *et al.* (2004) e Roebuck *et al.* (1942), sendo a equação mais adequada para o estudo da curva de inversão do CO₂ nas fases líquida e gasosa e nas condições supercríticas. Por outro lado, ao contrário da EDE Huang, a EDE cúbica PR apresentou resultados satisfatórios não só da curva de inversão, mas também de outras propriedades termodinâmicas testadas em capítulos anteriores desta dissertação. Logo, em virtude da sua simplicidade funcional e do seu poder de cálculo, a EDE cúbica PR também é indicada para esta aplicação, visto que o cálculo da curva e inversão consiste em um teste rigoroso para EDE's e os resultados obtidos por esta equação também foram bem próximos dos dados experimentais de Behzad *et al.* (2004), Price (1956) e Roebuck *et al.* (1942).

Capítulo V – Velocidade Sônica do Dióxido de Carbono Puro

V. 1 Introdução

O principal objetivo deste capítulo é calcular a velocidade sônica do dióxido de carbono puro utilizando EDE e destacar a importância desta propriedade no escoamento compressível em tubulações industriais. Neste contexto, são apresentados alguns conceitos básicos para o entendimento do assunto e as expressões utilizadas para calcular a velocidade sônica por meio de EDE. Neste trabalho é feita uma comparação da previsão da velocidade sônica a partir de diferentes EDE e de diferentes abordagens de cálculo da velocidade sônica relatadas na literatura. Os resultados obtidos são validados com dados experimentais disponíveis da mesma.

Na seção V.2 é apresentada a definição da velocidade sônica, destacando a sua importância no estudo do escoamento compressível de fluidos em condutos (tubos e dutos), são caracterizados os tipos de escoamento e é definido o número de Mach, ressaltando a importância deste parâmetro ao caracterizar um escoamento. A seção V.3 apresenta uma revisão da literatura sobre as aplicações da velocidade sônica utilizando o dióxido de carbono puro. Na seção V.4 são apresentadas as expressões utilizadas neste trabalho para o cálculo da velocidade sônica a partir do conhecimento de relações PVT. A seção V.5 apresenta os resultados obtidos a partir de simulação computacional. Por fim, a seção V.6 faz uma breve conclusão deste capítulo.

V. 2 Velocidade Sônica em Escoamento Compressível

A velocidade sônica é um importante parâmetro para o processo de escoamento de fluidos compressíveis em tubulações industriais. Através do monitoramento desta variável é possível observar, por exemplo, se o comportamento da densidade com a variação da pressão a jusante da tubulação será favorável ou não ao escoamento. Por outro lado, é possível fazer cálculos da velocidade em gargantas e bocais e dimensionamento de amortecedores. Como poucos dados estão disponíveis na literatura, a velocidade sônica normalmente é calculada a partir de outras propriedades do gás, como calores específicos e volume específico (CRANE, 1986). Fórmulas simples estão disponíveis para gases ideais que servem adequadamente para muitos propósitos.

É importante estudar a velocidade sônica em escoamentos compressível pois as consequências da compressibilidade não se limitam à variação da densidade, já que outras propriedades podem ser investigadas com o seu auxílio. A variação da densidade do

fluido é um indicativo de que pode ter ocorrido um trabalho de expansão, como foi discutido no Capítulo III, ou compressão sobre um gás, de modo que o estado termodinâmico do fluido variou. Em geral, se a densidade variar ao longo do escoamento, propriedades como entropia, temperatura, energia interna e outras também serão modificadas. As variações na densidade favorecem um mecanismo para troca de energia entre energias “mecânicas” (cinética, potencial e “potencial de pressão”) e a energia interna térmica (FOX e ROBERT, 2006) ao longo do escoamento. Por esta razão, para um melhor entendimento do assunto, serão abordados inicialmente os efeitos da velocidade sônica e de propriedades relacionadas frente à variação da densidade com a pressão.

O dióxido de carbono normalmente é transportado por meio de condutos (tubos e dutos) sobre grandes áreas geográficas, o que torna comum o escoamento em tubos nas indústrias. Segundo Barros e Prado (2012), alguns problemas comuns em condutos são as inclinações, sendo mais comuns as inclinações com cotovelo de 90°. De maneira geral, a presença de válvulas e mudanças na seção do tubo (contrações, expansões, cotovelos, curvas, “tês”, entre outros) causam distúrbios ao escoamento e interferem no perfil completamente desenvolvido da velocidade. Este efeito gera, dentro do tubo, perdas localizadas provocadas por quedas de pressão no fluxo e problemas de vibração que podem ocasionar a transmissão de sons indesejados aos ambientes ocupados (BARROS e PRADO, 2012).

Por definição, a velocidade do som é a velocidade na qual uma onda de pressão de intensidade infinitesimal caminha em um fluido. Em uma massa de gás em repouso, quando acontece uma pequena perturbação localizada de pressão, uma onda de pressão é propagada através do gás com uma velocidade que depende da pressão e da densidade do gás. Esta velocidade é a velocidade do som no gás ou velocidade sônica, matematicamente expressa por (MALISKA, 2004; SMITH e VAN NESS, 2000; FOX e ROBERT, 2006):

$$c \equiv \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s}, \quad \text{V.1}$$

onde c é a velocidade sônica, p é a pressão, ρ é a densidade molar e s a entropia. Como, por definição, a variação da pressão é infinitesimal, isto é, reversível, e ocorre muito

rapidamente, de forma que não há tempo para que ocorra qualquer transferência de calor, o processo é adiabático. Se um processo é reversível e adiabático, logo é isentrópico por unidade de massa escoando. Portanto, as ondas sonoras se propagam isentropicamente (STREETER e LYLE, 1975).

Para obter uma relação para a velocidade do som em um meio, considere um tubo preenchido com um fluido inicialmente em repouso conforme ilustra a Figura V.1. Mova então o pistão da esquerda para direita com uma velocidade dV , criando uma onda de pressão que se move no fluido a uma velocidade c . Ao relacionar a pressão e a massa específica no meio não-perturbado à frente da onda (Fig. V.1a), a passagem da onda provocará uma variação infinitesimal nas propriedades entalpia (dh), pressão (dp) e massa específica ($d\rho$). Quando a onda se propaga num fluido estacionário, a velocidade à frente dela (V_x) é nula. Logo, a velocidade atrás da onda, $V_x + dV_x$ será simplesmente dV_x . Na Fig. V.1a admitiu-se o sentido do movimento atrás da onda para a direita, porém o mesmo resultado final seria obtido com o sentido do movimento atrás da onda para a esquerda (FOX e ROBERT, 2006).

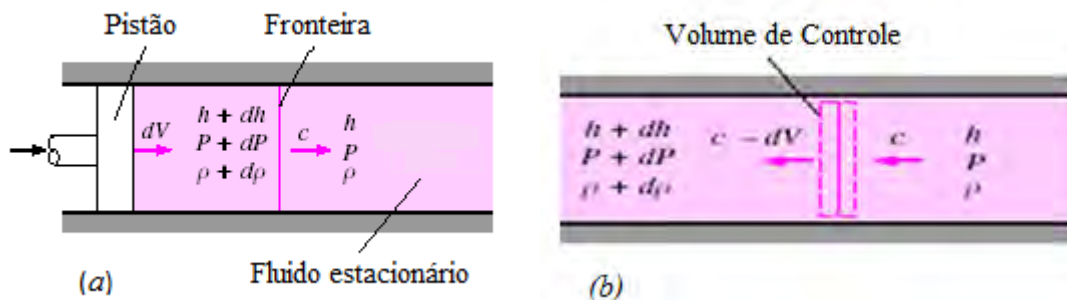


Figura V.1 - Propagação da onda de som em escoamento compressível. (a) onda se propagando com observador estacionário, (b) volume de controle com observador caminhando junto com a onda de velocidade c . (SALEMI, 2007).

O escoamento da Fig. V.1a parece não-permanente para um observador estacionário vendo o movimento da onda de um ponto fixo no solo. Entretanto, o escoamento parece permanente para um observador localizado sobre um volume de controle inercial, movendo-se junto com o segmento da onda (Fig. V.1b). A velocidade de aproximação da onda no volume de controle é c , e a velocidade de saída é $c - dV_x$ (FOX e ROBERT, 2006). Se o fluido escoar com uma velocidade V , a velocidade a jusante da onda será $c + V$ e a montante $c - V$.

A velocidade sônica é um importante parâmetro para o processo de escoamento de fluidos compressíveis. Quando ocorre uma perturbação de pressão na extremidade de um tubo, esta perturbação se propaga até que a velocidade de propagação do som no meio seja igual à velocidade do gás, atingindo-se assim a velocidade sônica. Enquanto a velocidade é inferior à sônica, as ondas de pressão são mais rápidas e o som está sempre à frente. Se a velocidade do gás atinge a velocidade sônica, as ondas de pressão geradas comprimem o gás à sua frente e o gás acompanha as ondas de pressão com a mesma velocidade de sua propagação.

A velocidade de propagação do som depende do estado do fluido e provoca uma variação nas propriedades do gás. Além disso, depende também de como a pressão e a massa específica do meio estão relacionadas (STREETER e LYLE, 1975), conforme definição V.1. Portanto, a velocidade sônica pode ser calculada utilizando EDE ou relações básicas entre a termodinâmica ideal e medidas da quantidade real de pressão, densidade, propriedades calóricas, temperatura e outras propriedades (ELIZONDO e MADDOX, 1989).

Experimentalmente, a velocidade sônica em um meio pode ser obtida medindo o tempo que uma onda sonora leva para viajar uma determinada distância, ou ainda, pode-se aplicar uma pequena variação de pressão dp a uma amostra e medir a correspondente variação na massa específica e avaliar a velocidade sônica a partir da Eq. V.1.

V. 2.1 Escoamento Isentrópico de um Gás e o Número de Mach

Para estudar o escoamento compressível é importante entender as características do escoamento isentrópico e observar o comportamento de um parâmetro adimensional conhecido como número de Mach. Durante o escoamento compressível, as propriedades dos fluidos variam, pois ocorrem vários fenômenos físicos, como variação de área, atrito, transferência de calor, aquecimento ou resfriamento do fluido. A variação de propriedades como pressão, velocidade e volume específico pode ser avaliada por leis básicas da termodinâmica aplicadas em um volume de controle: lei da conservação da massa; lei da quantidade de movimento; primeira e segunda leis da termodinâmica; equação de estado (SMITH e VAN NESS 2000). Nesta seção são abordadas as características do escoamento nas quais estão presentes fenômenos sem transferência de

calor (a força superficial resulta somente da pressão sobre os lados de um tubo) e sem formação de ondas de choques. A ausência de ondas de choques significa que o escoamento é reversível e adiabático, logo isentrópico, como descrito anteriormente (STREETER e LYLE, 1975), ou seja, as variações de propriedade do fluido são infinitesimais. Por outro lado, a presença de ondas de choque significam que há variações significativas nas propriedades dos fluidos.

O número de Mach é um parâmetro adimensional definido por $M=V/c$ e que caracteriza o escoamento como subsônico ($M<1$), sônico ($M=1$) e supersônico ($M>1$). Se a velocidade de escoamento do fluido for igual à velocidade sônica por ele gerada, $M=1$, o escoamento será favorável. O escoamento subsônico é caracterizado por $M < 1$, logo o fluido esco a uma velocidade inferior à sônica. Para favorecer o escoamento, se a área do tubo tiver seção reta constante, a pressão deverá diminuir e a velocidade do fluido aumentar no sentido do escoamento. Contudo, para escoamentos subsônicos, a velocidade não deve aumentar e nem diminuir indefinidamente, não podendo exceder o valor sônico, obtido na saída do tubo (CRANE, 1986). Para $M<0,3$ o escoamento subsônico é considerado incompressível pois as variações de densidade são desprezíveis. Se $0,3<M<0,9$, o escoamento subsônico é compressível pois as variações de densidade passam a ser consideráveis, porém não são geradas ondas de choque. Por outro lado, escoamentos para os quais $M > 1$ são considerados supersônicos, logo o fluido esco a uma velocidade superior à sônica. Isso significa que, se a área do tubo for constante, a pressão deverá aumentar e a velocidade irá diminuir no sentido do escoamento para favorecê-lo (CRANE, 1986). Deve-se tomar cuidado quando, em um regime de escoamento supersônico, a corrente do fluido entra em um tubo com seção reta constante com uma pressão tal que provoca choque de compressão. Os resultados são um aumento repentino e finito na pressão e uma diminuição brusca na velocidade para um valor subsônico (STREETER e LYLE, 1975; MALISKA, 2004).

Existem ainda os escoamentos que possuem ambas as regiões, subsônica e supersônica, denominados transônicos. Neste caso, normalmente, o número de Mach varia de 0,9 a 1,2 (MALISKA, 2004, CRANE, 1986). Há também outro regime de escoamento, aquele para o qual $M \geq 5$, que são os escoamentos hipersônicos. O escoamento subsônico constitui a maioria dos exemplos da literatura, porém existem importantes casos práticos de escoamento supersônico, como os aviões supersônicos, de escoamento transônico, nos compressores e ventiladores de aeronaves, e de escoamento

hipersônico, em projetos de mísseis e de veículos de reentrada na atmosfera, como aviões aeroespaciais (FOX e ROBERT, 2006).

V. 3 Revisão da Literatura

Na literatura alguns autores fizeram medição experimental da velocidade sônica para fluidos como o dióxido de carbono. Porém, ao contrário de algumas propriedades como o volume molar, a disponibilidade dos dados experimentais da velocidade sônica é escassa, principalmente na região de altas pressões.

Hodge (1937) determinou experimentalmente a velocidade ultra-sônica em vários gases como N_2 , He e CO_2 em pressões entre 1 atm a 100 atm. Para o dióxido de carbono a faixa de pressão estudada em seu trabalho foi de 1 atm a 63 atm para a temperatura de 27 °C. Segundo o autor, o tipo de aparelho utilizado (interferômetro ressonador) não funciona bem a pressões elevadas, no entanto é bem adaptado para estudos acústicos sob as condições de pressão estudadas.

Herget (1940) determinou experimentalmente com o mesmo tipo de aparelho a velocidade sônica do dióxido de carbono puro e do etileno. Os dados experimentais de velocidade sônica determinados por ele em seu trabalho vêm sendo utilizado até os dias atuais por muitos pesquisadores. Herget (1940) afirmou que muitos autores desconsideraram o estudo da velocidade sônica no ponto crítico em virtude da dificuldade para medir a velocidade sônica de gases nesta região. Para o dióxido de carbono a faixa de pressão estudada em seu trabalho foi de 5 atm a 98 atm para as temperaturas: 28 °C, 30 °C, 31 °C, 32 °C, 33 °C, 35 °C e 38 °C. Para o etileno o intervalo de pressão foi de 35 atm a 75 atm e as temperaturas foram: 9,7 °C, 18,7 °C e 23 °C.

Hallawell *et al.* (1986) desenvolveram uma técnica sonar para determinar a concentração relativa de misturas binárias a partir da diferença da velocidade sônica em componentes gasosos. O instrumento é capaz de detectar flutuações menores do que 1% na concentração relativa dos gases constituintes. Os autores realizaram medidas da velocidade sônica a pressão atmosférica de gases como hélio, argônio, nitrogênio, oxigênio, etano, metano, neon e isobuteno, ao longo de um intervalo de temperatura entre 25 °C e 45 °C. Para validar seus resultados, comparam as medições feitas da velocidade sônica com previsões teóricas da velocidade sônica de gases, considerando alguns aspectos teóricos da propagação do som em um único componente. Na previsão teórica, Hallawell *et al.* (1986) utilizaram a equação de estado do gás ideal e as equações de

estado vdW (VAN DER WAALS, 1873) e Benedict-Webb-Rubin, BWR (REID *et al.*, 1977). Descobriram que, embora os cálculos da velocidade sônica a partir de EDE sejam, em geral, bons, eles estão limitados na sua aplicação devido à disponibilidade de poucos dados termodinâmicos. Por outro lado, afirmam que os parâmetros destas fórmulas empíricas podem ser ajustados para acomodar uma ampla variedade de gases com precisão em torno de 1%.

Também em virtude da indisponibilidade de dados experimentais da velocidade sônica, Benedetto *et al.* (2003) desenvolveram um aparelho para determinar experimentalmente a velocidade sônica em fluidos, como a água, que foi testado exaustivamente com a finalidade de obter dados experimentais em nove isothermas localizadas entre 274 K e 394 K em pressões de até 90 MPa. Alguns resultados obtidos foram comparados com os dados experimentais já existentes. Os valores obtidos da velocidade sônica estão sujeitos a uma incerteza global estimada em 0,05%.

Por outro lado, alguns autores desenvolveram relações baseadas nos calores específicos e em outras propriedades para facilitar o cálculo da velocidade sônica. Sherwood (1962), por exemplo, definiu uma nova relação para calcular os calores específicos isobárico e isocórico baseada nas relações desenvolvidas anteriormente por Pitzer e Curl (1958). Fórmulas simples estão disponíveis na literatura para cálculo de propriedades de gases ideais, servindo para muitos propósitos. O autor citou que a velocidade sônica pode ser obtida com precisão se o calor específico a baixa pressão e uma EDE acurada para o gás em questão são conhecidos. O estudo explorou a possibilidade de que os valores da velocidade sônica podem ser calculados a partir de uma EDE na forma reduzida. Os resultados obtidos foram comparados com os limitados dados experimentais, apresentando uma discrepância de 10% em relação aos dados experimentais. Alguns pontos extrapolam este valor apresentando uma discrepância de 20%.

Whiting e Ackerberg (1978) utilizaram as relações desenvolvidas por Sherwood (1962) ao calcular a velocidade sônica, porém os valores do fator de compressibilidade e as correções do calor específico foram obtidos de tabelas apresentadas por Lee e Kesler (1975), diferentemente de muitos autores que utilizaram as tabelas desenvolvidas por Pitzer e Curl (1958). Whiting e Ackerberg (1978) criticaram as tabelas contendo dados do fator de compressibilidade apresentadas por Lee e Kesler (1975) e afirmaram que correções deveriam ser feitas no intervalo de pressão de (50-300) atm.

Muitos autores têm utilizado a velocidade sônica como alternativa para investigar o comportamento de fluidos quando submetidos a uma variação de pressão em uma expansão isoentrópica. A literatura também revela que cientistas têm obtido propriedades por meio da velocidade sônica, tais como calor específico a pressão constante, calor específico a volume constante, densidade e entropia. Estas variáveis podem ser obtidas através da resolução de equações diferenciais que relacionam a velocidade sônica com as propriedades termodinâmicas de interesse.

Lago *et al.* (2005) utilizaram dados experimentais da velocidade sônica para determinar propriedades termodinâmicas como a densidade do nonano utilizando EDE. Foram realizadas medições precisas de velocidade sônica de n-nonano ao longo de seis isotermas localizadas entre 293,15 K e 393,15 K, com pressões de até 100 MPa. A incerteza global estimada dos dados experimentais foi de 0,2%. Os resultados foram comparados com os valores da literatura e com as previsões da velocidade sônica obtidas pela EDE de Span e Wagner (1996). As comparações mostraram desvios de 1%. Vale lembrar que Span e Wagner (1996) desenvolveram e ajustaram parâmetros para tornar a previsão da equação acurada.

Bijedic e Neimarlija (2008) determinaram analiticamente propriedades termodinâmicas do dióxido de carbono tais como densidade e calores específicos a partir da equação da velocidade sônica em intervalos de temperatura de (220-360) K e de pressão de (0-6) MPa. A velocidade sônica foi calculada teoricamente utilizando uma expressão que contém o coeficiente de expansividade térmica (α) na sua forma funcional. Neste artigo é proposto o cálculo de variáveis como a densidade, o calor específico a pressão constante e o calor específico a volume constante, para o dióxido de carbono, derivados da equação da velocidade de som, devido à pouca quantidade de dados experimentais disponíveis na literatura. Desta forma, equações diferenciais que relacionam a velocidade sônica com outras propriedades termodinâmicas, como densidade e calor específico isobárico, foram resolvidas analiticamente. Vale lembrar que, neste trabalho, as propriedades calóricas e a velocidade sônica do CO₂ não foram calculadas através de EDE, mas por meio de relações termodinâmicas existentes na literatura que relacionam a velocidade sônica a outras propriedades. Bijedic e Neimarlija (2008) concluíram que a natureza das equações que relacionam a velocidade sônica com outras propriedades termodinâmicas é tal que uma pequena variação na estimativa dos

valores iniciais propaga um erro considerável nos resultados das propriedades previstas, principalmente na capacidade calorífica.

Colina *et al.* (2003) utilizaram um modelo baseado na mecânica quântica para oferecer uma alternativa imediata para a previsão de propriedades de fluidos. Foram apresentados os resultados obtidos da simulação para a compressibilidade, calor específico isobárico, coeficiente Joule-Thomson e velocidade sônica para o dióxido de carbono na região supercrítica, utilizando um método com base em simulações de Monte Carlo. Os resultados da simulação foram comparados com os obtidos pela equação de estado multiparamétrica Span-Wagner (1996), a qual teve os parâmetros ajustados a dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do CO₂. As discrepâncias obtidas entre o modelo proposto e a EDE Span-Wagner foram de até 90% na região crítica. No entanto, Colina *et al.* (2003) concluíram que estes altos desvios não são surpreendentes, uma vez que é sabido que propriedades tais como o calor específico e a velocidade sônica divergem bastante na região do ponto crítico. Na região sub-crítica a discrepância foi em média de 5%.

Ressalta-se que muitos estudos de escoamento encontrados na literatura em aplicações práticas de engenharia concentram-se na fluidodinâmica e levam em consideração os elevados números de Reynolds. O escoamento compressível, por apresentar altas velocidades, também pode ser caracterizado por natureza turbulenta. Desta forma, alguns autores calculam a velocidade sônica levando em consideração o número de Reynolds. Gomez (2008), Salemi (2007), Su (2006) *apud* Gomez (2008), Li *et al.* (2008), ao levar em consideração o escoamento turbulento, utilizam a base da simulação numérica direta (DNS), que avalia todas as escalas de turbulência e fornece muitas informações pertinentes ao escoamento compressível. De maneira geral, as abordagens da modelagem utilizadas na literatura para a resolução de modelos de turbulência podem ser de natureza estatística clássica, que consiste na simulação numérica do comportamento das variáveis médias temporais do escoamento, e de sub-malha, que consiste na simulação numérica de grandes escalas de turbulência. De acordo com Gomez (2008), a modelagem estatística clássica apresenta três tipos de modelos mais utilizados na literatura (SU, 2006 *apud* GOMEZ, 2008; VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995 *apud* GOMEZ, 2008, LI *et al.*, 2008), podendo ser modelos algébricos baseados na viscosidade turbulenta (comprimento de mistura de Prandtl), modelos diferenciais baseados na viscosidade turbulenta e modelos baseados nos

componentes do tensor de Reynolds. Já na modelagem de sub-malha, resolve-se numericamente as médias de Reynolds por meio das equações de Navier-Stokes (RANS, *Reynolds Averaged Navier-Stokes*), através do modelo conhecido como “simulação dos grandes vórtices” (*Large Eddy Simulation*).

Relatos na literatura mostram que os pesquisadores vêm ao longo dos tempos se dedicando a estudar o escoamento isentrópico utilizando a equação da velocidade sônica deduzida a partir de EDE. Esta é uma alternativa atraente para monitorar esta variável e obter propriedades termodinâmicas úteis ao estudo do escoamento. Estes trabalhos consideram que os pequenos gradientes de pressão não interferem na natureza do escoamento.

Elizondo e Maddox (1989) investigaram intensivamente o cálculo da velocidade sônica em fluidos puros e em misturas a partir da EDE Peng-Robinson (PR), devido ao potencial desta EDE para descrever esta propriedade. Ao fazer uma análise crítica das propostas disponíveis na literatura para o cálculo da velocidade sônica, adotaram a abordagem teórica de Hallawell *et al.* (1986). Este estudo foi feito utilizando a EDE PR e relações termodinâmicas úteis para o cálculo dos calores específicos isocóricos e isobáricos a partir de EDE.

Span e Wagner (1996) desenvolveram uma nova EDE (Span-Wagner, SW) baseada na energia livre de Helmholtz para determinar várias propriedades termodinâmicas do CO₂, dentre elas a velocidade sônica a partir da validação com dados experimentais. A função para a parte residual da energia livre de Helmholtz foi ajustada a dados experimentais de velocidade sônica, calores específicos isobárico e isocórico, entalpia, energia interna e coeficiente Joule-Thomson. Todas as propriedades foram estudadas para pressões acima de 30 MPa e temperaturas acima dos 523 K. A estimativa de incerteza da equação varia de $\pm 0,03\%$ a $\pm 0,05\%$ na densidade, $\pm 0,03\%$ a $\pm 1\%$ na velocidade de som, e de $\pm 0,15\%$ a $\pm 1,5\%$ na capacidade de calor isobárica. Esta equação foi utilizada posteriormente por Span (2003) para determinar a velocidade sônica de vários fluidos polares, além do dióxido de carbono. Os parâmetros específicos para todas as substâncias da nova EDE foram estimados e os resultados validados com dados experimentais disponíveis na literatura. Esta equação está limitada ao uso na faixa de temperatura e pressão onde os parâmetros foram ajustados. Logo, os desvios obtidos foram pequenos porque os parâmetros da equação foram ajustados a dados experimentais de literatura.

Kabelac (1998) apresenta conceitos importantes no estudo da velocidade sônica com uma abordagem teórica diferente da que foi utilizada por Elizondo e Maddox (1989), embora ambas as equações sejam consistentes matematicamente. Kabelac (1998) calcula a velocidade sônica para o propano. As abordagens teóricas de cálculo da velocidade sônica investigadas por Kabelac (1998) e Elizondo e Maddox (1989) foram utilizadas nesta dissertação com o objetivo de investigar a consistência matemática e a simplicidade de resolução da equação da velocidade sônica para o dióxido de carbono puro, como será detalhado na Seção V.5 deste capítulo.

Giordano *et al.* (2006) estudaram a velocidade sônica do dióxido de carbono líquido utilizando a EDE Sterner-Pitzer (STERNER e PITZER, 1994). Os resultados foram comparados com dados da literatura: Pitaevskaya e Bilevich (1973), que realizaram medições até 0,45 GPa e 473 K, com uma incerteza estimada de 1% a 2%; e os dados experimentais de Shimizu e Sasaki *apud* Giordano *et al.* (2006), que realizaram 30 experimentos em temperatura ambiente até 0,55 GPa. O modelo Sterner-Pitzer (SP) forneceu uma boa concordância a altas pressões e altas temperaturas, com uma incerteza estimada em 2%. Os dados experimentais citados não foram testados neste trabalho pois não estão disponíveis gratuitamente na literatura.

Reis *et al.* (2006) calcularam a velocidade sônica de misturas utilizando a EDE PR e analisaram o seu comportamento no ponto crítico, onde um valor mínimo foi observado. O comportamento de sistemas multicomponentes, previsto pela EDE no ponto crítico, foi comparado com dados críticos experimentais. Os autores mostraram que houve uma concordância aceitável nos resultados obtidos, apesar da grande incerteza. Foram testados sistemas com duas misturas de dióxido de carbono e etano, a temperaturas diferentes.

Ksibi e Moussa (2008) utilizaram a EDE de Altunin e Gadetskii (1971) ao calcular a velocidade sônica do dióxido de carbono na região crítica. O calor específico isobárico e o calor específico isocórico foram calculados utilizando a EDE. Os resultados obtidos mostraram uma boa concordância com os dados experimentais. Os coeficientes da EDE foram ajustados a dados experimentais na região crítica do dióxido de carbono, pois a equação completa, tal como apresentado pelo Altunin e Gadetskii (1971), não ofereceu um valor adequado da velocidade sônica. Ksibi e Moussa (2008) concluíram neste estudo que a compressibilidade e a capacidade calorífica de um fluido a pressão constante são duas propriedades físicas que divergem para o infinito nas proximidades do

ponto crítico de uma substância pura. Vale ressaltar que estudos desenvolvidos por Bagatskii *et al.* (1963) *apud* Ksibi e Moussa (2008), Voronel *et al.* (1964) *apud* Ksibi e Moussa (2008) e Lipa *et al.* (1970) *apud* Ksibi e Moussa (2008) também sugerem que o calor específico a volume constante não é adequado no ponto crítico. Os resultados obtidos por Ksibi e Moussa (2008) mostraram que a captação de ondas em fluidos compressíveis, muitas vezes submetidos a um importante aumento dos calores específicos isobárico e isocórico, gera problemas numéricos e de divergência nos cálculos. O comportamento da velocidade sônica obtido não foi preciso na região próxima ao ponto crítico.

Christen e Rademann (2009) estudaram a expansão de fluidos supercríticos com base na EDE de Span-Wagner, na tentativa de melhorar a compreensão dos feixes moleculares supersônicos em condições de elevadas pressões. Neste trabalho, não foi investigado de forma detalhada uma questão essencial: a influência da pressão e da temperatura de estagnação nas propriedades do feixe, uma vez que a velocidade do feixe pode aumentar quando a pressão de estagnação aumenta. Os resultados numéricos foram obtidos com auxílio da EDE Span-Wagner. A influência da pressão e da temperatura sobre a velocidade do feixe foi investigada para uma ampla faixa de condições de estagnação.

Nasrifar (2010) desenvolveu um estudo comparativo de onze equações de estado do tipo cúbicas na previsão de propriedades do hidrogênio puro saturado e supercrítico como a velocidades sônica. Entre as equações de estado investigadas estão as EDE's Soave-Redlich-Kwong (1972), SRK; Peng e Robinson (1976), PR e Patel-Teja (1982). Neste estudo o autor se limita as EDE cúbicas pertencentes às famílias de equações de Redlich e Kwong (1949) e de Peng e Robinson (1976). Os resultados foram comparados com dados experimentais da literatura. Observou-se que para prever as propriedades do hidrogênio a temperaturas superiores a 200 K, todas as EDE's apresentam resultados satisfatórios. A diferença nos resultados obtidos da velocidade sônica do hidrogênio saturado e supercrítico está associada ao comportamento da função alfa presente na forma funcional das EDE's.

Portanto, muitos pesquisadores têm estudado a dinâmica de fluidos utilizando diferentes expressões de velocidade sônica em escoamento com o CO₂. Por outro lado, pesquisadores concentram-se no estudo do escoamento reversível e adiabático, logo, isoentrópico. Neste caso, apesar da existência de relatos na literatura utilizando EDE's

para determinação da velocidade sônica, não existe uma comparação das EDE's mais aplicadas para estudos de escoamento em linha com o CO₂ em relação ao cálculo da velocidade sônica, como feito nesta dissertação. Neste escopo, como citado anteriormente, alguns autores (BIJEDIC e NEIMARLIJA, 2007; BENEDETTO *et al.*, 2003; PITZER e CURL, 1958; SHERWOOD, 1962) calculam a velocidade sônica utilizando relações termodinâmicas para entalpia e calores específicos como função da temperatura reduzida, da pressão reduzida e do fator de compressibilidade. Outros autores (CHRISTEN e RADEMANN, 2009; GIORDANO *et al.*, 2006; LAGO *et al.*, 2005; ELIZONDO e MADDOX, 1989; SPAN e WAGNER, 1994; REIS, 2006, KABELAC, 1998) utilizam o volume específico, determinado a partir de EDE's, para o cálculo da velocidade sônica.

As abordagens teóricas mais utilizadas na literatura para cálculo da velocidade sônica são as apresentadas por Elizondo e Maddox (1989) e Kabelac (1998). A diferença entre ambas está na forma funcional da equação final de velocidade sônica. Entretanto, ainda não foi feito um estudo comparativo destas abordagens na literatura com EDE. Por este motivo, é proposto neste trabalho um estudo abrangente, não apenas no que concerne ao número de EDE estudada, mas também às diferentes abordagens de cálculo utilizadas na literatura para investigar esta variável. Neste escopo, a velocidade sônica é calculada utilizando as abordagens apresentadas por Elizondo e Maddox (1989) e Kabelac (1998) para as equações de estado cúbicas SRK e PR e as multiparamétricas BMG, Huang e SP com o objetivo de verificar a consistência matemática, a simplicidade de resolução de cada abordagem teórica e o potencial de cálculo de cada equação de estado na previsão desta variável.

V. 4 Abordagens para o Cálculo da Velocidade Sônica

Conforme ressaltado na seção anterior, há diferentes expressões para o cálculo da velocidade sônica, algumas das quais podem ser deduzidas a partir de EDE. Nesta seção são apresentadas as expressões da velocidade sônica para as equações SRK, PR, BMG, Huang e SP. Duas abordagens de cálculo são avaliadas nesta dissertação: a abordagem apresentada por Kabelac (1998) e aquela adotada por Elizondo e Maddox (1989). Para maiores detalhes sobre as deduções das expressões apresentadas a seguir, ver o Apêndice C.

Com o objetivo de calcular a velocidade sônica de partir de uma relação PVT, a expressão definida pela Eq. V.1 deve ser escrita em termos do volume molar, da temperatura e da pressão. Logo, multiplicando-a e dividindo-a por v^2 e lembrando que $\rho=1/v$, obtém-se a definição da velocidade sônica em termos do volume molar (para detalhes, ver o Apêndice C):

$$c^2 = -v^2 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s, \quad \text{V.2}$$

onde v é o volume molar. É importante salientar que, para o desenvolvimento desta equação, foram adotados os seguintes pressupostos (HOUGEN, 1973; JOHN GORDON, 1976, ELIZONDO E MADDOX, 1989):

1. As variações na pressão são proporcionais às variações na densidade;
2. Os efeitos viscosos são desprezíveis;
3. A velocidade do fluxo no meio é pequena em comparação com a velocidade do som;
4. Condução é negligenciada em todas as direções;

V. 4.1 Abordagem Apresentada por Kabelac (1998)

A partir da Eq. V.2 a equação da velocidade sônica pode ser dada como uma função da densidade e da temperatura, $c=c(T, \rho)$, através da seguinte expressão (KABELAC, 1998; REIS *et al.*, 2006):

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T + \frac{T}{Cv \cdot \rho^2} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2, \quad \text{V.3}$$

onde Cv é o calor específico real a volume constante e T a temperatura.

Outros autores (COLINA *et al.*, 2003 e REIS *et al.*, 2005) utilizaram a expressão da velocidade sônica na forma $c=c(T, v)$, explicitando-a em função do volume molar:

$$c^2 = -v^2 \cdot \left[\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T - \frac{T}{Cv} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \right], \quad \text{V.4}$$

Vele ressaltar que as equações V.3 e V.4 são iguais pois ρ e v são variáveis interrelacionas, estão representadas para efeito de ilustração.

O calor específico isocórico real (Cv) é determinado analiticamente por meio de uma expressão cuja forma funcional está descrita em termos de pressão, volume e temperatura. Suas expressões para $p=p(T, v)$ e $p=p(T, \rho)$ são dadas por (SMITH e VAN NESS, 2007; PERRY, 1997; ELIZONDO e MADDOX, 1989):

$$Cv = Cv^0 - T \cdot \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \cdot dv, \quad \text{V.5}$$

$$Cv = Cv^0 + T \cdot \int_0^{\rho} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{\rho} \cdot \frac{d\rho}{\rho^2}, \quad \text{V.6}$$

onde Cv^0 é o calor específico isocórico ideal para o dióxido de carbono (para maiores detalhes, ver PERRY, 2007). Vale ressaltar que o calor específico isobárico ideal e o calor específico isocórico ideal para o dióxido de carbono são dados por (PERRY, 1997):

$$Cp^0 = 10,34 + 0,00274 \cdot T - \frac{195500}{T^2}, \quad \text{V.7}$$

$$Cv^0 = Cp^0 - R, \quad \text{V.8}$$

onde Cp^0 é o calor específico isobárico ideal e R é a constante universal dos gases.

V. 4.2 Abordagem Apresentada por Elizondo e Maddox (1989)

Conforme descrito no Apêndice C, pode-se mostrar que a equação da velocidade sônica pode ser representada alternativamente por meio da razão entre o calor específico a pressão constante e o calor específico a volume constante (ELIZONDO E MADDOX, 1989):

$$c^2 = -v^2 \cdot \frac{Cp}{Cv} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T, \quad \text{V.9}$$

As expressões para calcular o calor específico real a pressão constante para $p=p(T, v)$ e $p=p(T, \rho)$ são dadas por (SMITH e VAN NESS, 2007; PERRY, 1997; ELIZONDO e MADDOX, 1989):

$$Cp = Cp^0 - T \cdot \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \cdot dv - \frac{T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} - R, \quad \text{V.10}$$

$$Cp = Cp^0 + T \cdot \int_0^{\rho} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \frac{d\rho}{\rho^2} + \frac{T}{\rho^2} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} - R, \quad \text{V.11}$$

Outros autores (REIS *et al.*, 2006; HOUGEN, 1973; KSIBI e MOUSSA, 2008) calcularam a velocidade sônica a partir da relação $p=p(T, \rho)$, obtendo uma expressão em função da densidade:

$$c^2 = \frac{Cp}{Cv} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T, \quad \text{V.12}$$

Analogamente, as equações V.9 e V.12 são similares pois ρ e v são variáveis inter-relacionadas.

Os termos da Eq. V.3 à Eq. V.12 são obtidos a partir de EDE. Elizondo e Maddox (1989) utilizaram esta expressão e afirmaram que é a forma mais adequada para calcular a velocidade sônica, devido a sua simplicidade funcional. Vale ressaltar que esta é a abordagem mais relatada na literatura para o cálculo da velocidade sônica. A Tabela V.1 apresenta alguns autores que já aplicaram esta abordagem teórica para cálculo da velocidade sônica na literatura.

Tabela V.1 - Referências bibliográficas para cálculo da velocidade sônica de fluidos pela abordagem utilizada por Elizondo e Maddox (1989).

Autor	Equação de Estado	Fluido
Hallawell <i>et al.</i> (1986)	vdW e BWR	Nitrogênio, oxigênio, etano, metano, neon, isobuteno
Nasrifar (2010)	Peng-Robinson	Hidrogênio
Ksibi e Moussa (2008)	Altunin e Gadestkii	CO ₂
Reis <i>et al.</i> (2006)	Peng-Robinson	Mistura de CO ₂ com o etano

Para um gás ideal a equação da velocidade sônica é dada por:

$$c^2 = \left(\frac{Cp^0}{Cv^0} \right) \cdot \left(\frac{R \cdot T}{PM} \right), \quad \text{V.13}$$

onde PM é o peso molar da substância.

V. 4.3 Expressões da Velocidade Sônica para as EDE's Estudadas

Esta seção apresenta as equações para cálculo da velocidade sônica a partir de cinco equações de estado, quais sejam: SRK e PR (cúbicas) e BMG, Huang e SP (multiparamétricas), com base nas duas abordagens citadas na seção anterior. As derivadas das EDE's, assim como todas as expressões utilizadas para determinar a velocidade sônica estão detalhadas no Apêndice C desta dissertação.

As expressões da velocidade sônica para as EDE's cúbica SRK e PR e multiparamétrica BMG utilizando a abordagem apresentada por Kabelac (1998) estão resumidas nas Tabelas V.2, onde $a(T)$ é uma dependência com a temperatura, b o co-volume, FC é um fator de conversão de unidades para m/s equivalente a $FC = 1,033 \cdot 9,810 / \text{m}$ e os parâmetros B, C, D, E, F, G e H da EDE BMG estão detalhados nos Apêndices B e C desta dissertação.

Tabela V.2 – Expressões da velocidade sônica pela abordagem apresentada por Kabelac (1998) para as EDE's SRK, PR e BMG.

EDE	Velocidade Sônica pela por Kabelac (1998)
SRK	$c^2 = \left[-v^2 \cdot \left(\frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{a(T) \cdot (2v+b)}{(v \cdot (v+b))^2} \right) + \frac{Tv^2}{Cv} \cdot \left(\frac{R}{(v-b)} - \frac{\left(\frac{da}{dT} \right)_v}{v \cdot (v+b)} \right)^2 \right] \cdot \frac{(FC)^2}{PM}$
PR	$c^2 = \left[-v^2 \left(\frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{2 \cdot a(T) \cdot (v+b)}{(v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b))^2} \right) + \frac{T \cdot v^2}{Cv} \left(\frac{R}{(v-b)} - \frac{\left(\frac{da}{dt} \right)_v}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \right)^2 \right] \cdot \frac{(FC)^2}{PM}$
BMG	$c^2 = \left[\begin{aligned} &R \cdot T + 2 \cdot \rho \cdot B \cdot T + 3 \cdot \rho^2 \cdot C \cdot T + 4 \cdot \rho^3 \cdot D \cdot T + 5 \cdot \rho^4 \cdot E \cdot T + \\ &6 \cdot \rho^5 \cdot F \cdot T + 2 \cdot H \cdot T \cdot \rho^4 \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a^2_{20}) - \\ &2 \cdot a^2_{20} \cdot \rho^4 \cdot (H \cdot T \cdot \rho^2 + G \cdot T) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a^2_{20}) + \\ &3 \cdot \rho^2 \cdot (H \cdot T \cdot \rho^2 + G \cdot T) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a^2_{20}) \end{aligned} \right] \cdot \frac{(FC)^2}{PM} +$ $\frac{T}{\rho^2 \cdot Cv} \cdot \left[\begin{aligned} &\rho \cdot R + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(B \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial(C \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial(D \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \rho^5 \cdot \left(\frac{\partial(E \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \\ &\rho^6 \cdot \left(\frac{\partial(F \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \exp(-\rho^2 \cdot a^2_{20}) \cdot \rho^3 \cdot \left(\left(\frac{\partial(G \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(H \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho \right) \end{aligned} \right] \cdot \frac{(FC)^2}{PM}$

O termo da/dT (presentes nas EDE's cúbicas SRK e PR) é a derivada do termo de atração com a temperatura a volume constante, dado por:

$$\frac{da}{dT} = \frac{-m \cdot a_c \cdot \alpha^{0.5} \cdot \left(\frac{T}{Tc} \right)^{0.5}}{T}, \quad \text{V.14}$$

onde a_c é o termo de atração no ponto crítico, α é um parâmetro dependente da temperatura, m uma função do fator acêntrico e Tc a temperatura crítica.

Analogamente, as derivadas dos parâmetros da EDE BMG são dadas por:

$$\left(\frac{\partial(B \cdot T)}{\partial T}\right)_{\rho} = a_1 + \frac{a_3}{T^2} + \frac{2 \cdot a_4}{T^3} + \frac{3 \cdot a_5}{T^4}, \quad \text{V.15}$$

$$\left(\frac{\partial(C \cdot T)}{\partial T}\right)_{\rho} = a_6 - \frac{a_8}{T^2}, \quad \text{V.16}$$

$$\left(\frac{\partial(D \cdot T)}{\partial T}\right)_{\rho} = a_9, \quad \text{V.17}$$

$$\left(\frac{\partial(E \cdot T)}{\partial T}\right)_{\rho} = a_{11}, \quad \text{V.18}$$

$$\left(\frac{\partial(F \cdot T)}{\partial T}\right)_{\rho} = 0, \quad \text{V.19}$$

$$\left(\frac{\partial(G \cdot T)}{\partial T}\right)_{\rho} = -\frac{2 \cdot a_{14}}{T^3} - \frac{3 \cdot a_{15}}{T^4} - \frac{4 \cdot a_{16}}{T^5}, \quad \text{V.20}$$

$$\left(\frac{\partial(H \cdot T)}{\partial T}\right)_{\rho} = -\frac{2 \cdot a_{17}}{T^3} - \frac{3 \cdot a_{18}}{T^4} - \frac{4 \cdot a_{19}}{T^5}, \quad \text{V.21}$$

onde a_i são parâmetros ajustáveis a dados experimentais desta EDE, definidos no Capítulo II.

Do mesmo modo, as expressões da velocidade sônica para as EDE's multiparamétrica SP e Huang utilizando a abordagem apresentada por Kabelac (1998) estão resumidas nas Tabelas V.3, onde $\Delta T = 1 - T'$, $\Delta \rho' = 1 - 1/\rho'$ e $\rho' = \rho/\rho_c$ e os parâmetros a_i , b_i e c_i são parâmetros ajustáveis a dados experimentais destas EDE's, definidos no Capítulo II.

Tabela V.3 – Expressões da velocidade sônica pela abordagem apresentada por Kabelac (1998) para as EDE's SP e Huang.

EDE	Velocidade Sônica pela por Kabelac (1998)
SP	$c^2 = R \cdot T + 2 \cdot \rho \cdot R \cdot T \cdot a_7 + R \cdot T \cdot a_7 \cdot \left(2 \cdot \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) + \rho^2 \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot (-a_8) \right) +$ $R \cdot T \cdot a_9 \cdot \left(2 \cdot \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) + \rho^2 \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot (-a_{10}) \right) -$ $R \cdot T \cdot \left(\frac{\left(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4 \right)^2 \cdot \left(2 \cdot a_3 \cdot \rho + 6 \cdot a_4 \cdot \rho^2 + 12 \cdot a_5 \cdot \rho^3 + 20 \cdot a_6 \cdot \rho^4 \right)}{\left(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4 \right)^4} \right) +$ $R \cdot T \cdot \left(\frac{2 \cdot \left(a_3 \cdot \rho^2 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho^3 + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^4 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^5 \right) \cdot \left(a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3 \right) \cdot \left(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4 \right)}{\left(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4 \right)^4} \right) +$ $\frac{T}{\rho^2 \cdot C_v} \cdot \left(\rho \cdot R + \rho^2 \cdot R \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_1)}{\partial T} \right)_\rho + R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_7)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - T \cdot a_7 \cdot \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_8)}{\partial T} \right)_\rho \right) + \right.$ $\left. R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_9)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - T \cdot a_9 \cdot \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_{10})}{\partial T} \right)_\rho \right) \right) -$ $\frac{R \cdot T}{C_v} \cdot \left(\frac{\left(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4 \right)^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_3)}{\partial T} \right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_4)}{\partial T} \right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_5)}{\partial T} \right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_6)}{\partial T} \right)_\rho \right)}{\left(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4 \right)^4} \right) +$ $\frac{R \cdot T}{C_v} \cdot \left(\frac{2 \cdot \left(T \cdot a_3 + 2 \cdot T \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot T \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot T \cdot a_6 \cdot \rho^3 \right) \cdot \left(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4 \right) \cdot \left(\left(\frac{\partial a_2}{\partial T} \right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho \right)}{\left(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4 \right)^4} \right)$
	Huang

As derivadas do parâmetro a_i e $(T \cdot a_i)$ da EDE SP são dadas por:

$$\left(\frac{\partial(a_i)}{\partial T} \right)_\rho = -\frac{4 \cdot c_{i,1}}{T^5} - \frac{2 \cdot c_{i,2}}{T^3} - \frac{c_{i,3}}{T^2} + c_{i,5} + 2 \cdot c_{i,6} \cdot T, \quad \text{V.22}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot a_i)}{\partial T} \right)_\rho = -\frac{3 \cdot c_{i,1}}{T^4} - \frac{c_{i,2}}{T^2} + c_{i,4} + 2 \cdot c_{i,5} \cdot T + 3 \cdot c_{i,6} \cdot T^2, \quad \text{V.23}$$

onde $c_{i,j}$ são os parâmetros da EDE com $i=1,\dots,6$ e $j=1,\dots,6$.

Analogamente, as derivadas dos parâmetros da EDE Huang são dadas por:

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_2)}{\partial T} \right)_\rho = c_1 - \frac{c_3 \cdot Tc^2}{T^2} - \frac{2 \cdot c_4 \cdot Tc^3}{T^3} - \frac{3 \cdot c_5 \cdot Tc^4}{T^4} - \frac{5 \cdot c_6 \cdot Tc^5}{T^5}, \quad \text{V.24}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_3)}{\partial T} \right)_\rho = c_7 - \frac{c_9 \cdot Tc^2}{T^2}, \quad \text{V.25}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_4)}{\partial T} \right)_\rho = c_{10}, \quad \text{V.26}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_5)}{\partial T} \right)_\rho = c_{12}, \quad \text{V.27}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_6)}{\partial T} \right)_\rho = 0, \quad \text{V.28}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_7)}{\partial T} \right)_\rho = -\frac{2 \cdot c_{15} \cdot Tc^3}{T^3} - \frac{3 \cdot c_{16} \cdot Tc^4}{T^4} - \frac{4 \cdot c_{17} \cdot Tc^5}{T^5}, \quad \text{V.29}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_8)}{\partial T} \right)_\rho = -\frac{2 \cdot c_{18} \cdot Tc^3}{T^3} - \frac{3 \cdot c_{19} \cdot Tc^4}{T^4} - \frac{4 \cdot c_{20} \cdot Tc^5}{T^5}, \quad \text{V.30}$$

onde c_i são parâmetros ajustáveis a dados experimentais desta EDE, definidos no Capítulo II.

As expressões da velocidade sônica utilizando a abordagem apresentada por Elizondo e Maddox (1989) estão sintetizadas na Tabela V.4 para as EDE's SRK, PR, BMG, SP e Huang.

Tabela V.4 – Expressões da velocidade sônica pela abordagem apresentada por Elizondo e Maddox (1989) para as EDE's SRK, PR, BMG, SP e Huang.

EDE	Velocidade Sônica pela por Elizondo e Maddox (1989)
SRK	$c^2 = -v^2 \cdot \frac{Cp}{Cv} \cdot \left(\frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{a(T) \cdot (2v+b)}{(v \cdot (v+b))^2} \right) \cdot \frac{(FC)^2}{PM}$
PR	$c^2 = -v^2 \cdot \frac{Cp}{Cv} \cdot \left(\frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{2 \cdot a(T) \cdot (v+b)}{(v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b))^2} \right) \cdot \frac{(FC)^2}{PM}$
BMG	$c^2 = \frac{Cp}{Cv} \cdot \left(\frac{R \cdot T + 2 \cdot \rho \cdot B \cdot T + 3 \cdot \rho^2 \cdot C \cdot T + 4 \cdot \rho^3 \cdot D \cdot T + 5 \cdot \rho^4 \cdot E \cdot T + 6 \cdot \rho^5 \cdot F \cdot T + 2 \cdot H \cdot T \cdot \rho^4 \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) - 2 \cdot a_{20}^2 \cdot \rho^4 \cdot (H \cdot T \cdot \rho^2 + G \cdot T) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) + 3 \cdot \rho^2 \cdot (H \cdot T \cdot \rho^2 + G \cdot T) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2)}{(FC)^2} \right) \cdot \frac{(FC)^2}{PM}$
SP	$c^2 = \frac{Cp}{Cv} \cdot \left(\frac{R \cdot T + 2 \cdot \rho \cdot R \cdot T \cdot a_7 + R \cdot T \cdot a_7 \cdot (2 \cdot \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) + \rho^2 \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot (-a_8)) + R \cdot T \cdot a_9 \cdot (2 \cdot \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) + \rho^2 \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot (-a_{10}))}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2} \right) + \left(\frac{R \cdot \rho^2 \cdot \left((a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_3)}{\partial T} \right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_4)}{\partial T} \right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_5)}{\partial T} \right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_6)}{\partial T} \right)_\rho \right) \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) + \left(\frac{R \cdot T \cdot \left(2 \cdot (a_3 \cdot \rho^2 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho^3 + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^4 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^5) \cdot (a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2 \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right)$
Huang	$c^2 = \frac{Cp}{Cv} \cdot \left(\frac{R \cdot T + 2 \cdot b_2 \cdot R \cdot T \cdot \rho^4 + 3 \cdot b_3 \cdot R \cdot T \cdot \rho^2 + 4 \cdot b_4 \cdot R \cdot T \cdot \rho^3 + 5 \cdot b_5 \cdot R \cdot T \cdot \rho^4 + 6 \cdot b_6 \cdot R \cdot T \cdot \rho^5 + \frac{b_7 \cdot R \cdot T}{\rho c^2} \cdot \left(3 \cdot \rho^2 \cdot \exp(-c_{21} \cdot \rho^2) - \frac{2 \cdot c_{21} \cdot \rho^4 \cdot \exp(-c_{21} \cdot \rho^2)}{\rho c^2} \right) + \frac{b_8 \cdot R \cdot T}{\rho c^4} \cdot \left(5 \cdot \rho^4 \cdot \exp(-c_{21} \cdot \rho^2) - \frac{2 \cdot c_{21} \cdot \rho^6 \cdot \exp(-c_{21} \cdot \rho^2)}{\rho c^2} \right) + c_{22} \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{2 \cdot \rho}{\rho c} \right) \cdot \exp(-c_{27} \cdot \Delta T^2) + c_{23} \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{\rho^2} \cdot \exp(-c_{25} \cdot \Delta \rho^2 - c_{27} \cdot \Delta T^2) + \left(\rho c - \frac{\rho_c^2}{\rho} \right) \cdot \exp(-c_{25} \cdot \Delta \rho^2 - c_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{c_{25} \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{2 \cdot c_{25} \cdot \rho_c}{\rho^2} \right) \right) + c_{24} \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{\rho^2} \cdot \exp(-c_{26} \cdot \Delta \rho^2 - c_{27} \cdot \Delta T^2) + \left(\rho c - \frac{\rho_c^2}{\rho} \right) \cdot \exp(-c_{26} \cdot \Delta \rho^2 - c_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{c_{26} \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{2 \cdot c_{26} \cdot \rho_c}{\rho^2} \right) \right)}{(FC)^2} \right) \cdot \frac{(FC)^2}{PM}$

Para cálculo da velocidade sônica, em ambas as abordagens, é necessário o cálculo do calor específico isocórico real (Cv). Estas expressões estão apresentadas na Tabela V. 5 para as EDE's SRK, PR, BMG e SP e na Tabela V. 6 para a EDE Huang, onde Tr é a temperatura reduzida.

Tabela V.5 – Expressões do calor específico isocórico real para as EDE's SRK, PR, BMG e SP.

EDE	Calor Específico Isocórico Real
SRK	$Cv = Cv^0 - \frac{ac}{b} \left(\frac{m \cdot Tr^{0,5}}{2 \cdot T} (1+m) \right)_v \ln \left(\frac{v+b}{v} \right)$
PR	$Cv = Cv^0 - \frac{ac}{2 \cdot b \cdot \sqrt{2}} \left(\frac{m \cdot Tr^{0,5}}{2 \cdot T} (1+m) \right)_v \ln \left(\frac{v+b-b\sqrt{2}}{v+b+b\sqrt{2}} \right)$
BMG	$Cv = Cv^0 + T \cdot \left[\begin{aligned} &\rho \cdot \left(\frac{\partial^2 (B \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^2}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 (C \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^3}{3} \cdot \left(\frac{\partial^2 (D \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \\ &\frac{\rho^4}{4} \cdot \left(\frac{\partial^2 (E \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^5}{5} \cdot \left(\frac{\partial^2 (F \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho \end{aligned} \right] +$ $T \cdot \left[\frac{\left(\left(\frac{\partial^2 (H \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + a_{20}^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 (G \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho \right)}{2 \cdot a_{20}^4} - \frac{\left(a_{20}^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 (H \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \rho^2 + a_{20}^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 (G \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho \right)}{2 \cdot a_{20}^4} \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \right]$
SP	$Cv = Cv^0 + T \cdot \left[\begin{aligned} &\rho^2 \cdot R \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_1)}{\partial T^2} \right)_\rho + \\ &R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_7)}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_7)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_8)}{\partial T} \right)_\rho + T \cdot a_7 \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_8)}{\partial T^2} \right)_\rho \right) \right) \right] + \\ &T \cdot R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_9)}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_9)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_{10})}{\partial T} \right)_\rho + T \cdot a_9 \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_{10})}{\partial T^2} \right)_\rho \right) \right) - \\ &\left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[T \cdot R \cdot \rho^2 \cdot \frac{\left((a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_3)}{\partial T} \right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_4)}{\partial T} \right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_5)}{\partial T} \right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_6)}{\partial T} \right)_\rho \right) \right]}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right] \right) + \\ &\left(\frac{\partial^3}{\partial T^3} \left[T \cdot R \cdot \rho^2 \cdot \frac{2 \cdot (T \cdot a_3 + 2 \cdot T \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot T \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot T \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_7}{\partial T} \right)_\rho}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right] \right) \right] \right)$

Tabela V.6 – Expressão do calor específico isocórico real para a EDE Huang.

EDE	Calor Específico Isocórico Real
Huang	$ \begin{aligned} C_v = & C_v^0 + T \cdot \left(\rho^1 \cdot R \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_2)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^2 \cdot R}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_3)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^3 \cdot R}{3} \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_4)}{\partial T^2} \right)_\rho \right) + \\ & \frac{T \cdot \rho^4 \cdot R}{4} \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_5)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^5 \cdot T \cdot R}{5} \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_6)}{\partial T^2} \right)_\rho + \left(\frac{R \cdot T \cdot \left(\frac{\rho c^2}{2 \cdot c_{21}} - \frac{\rho c^2 \cdot \exp(-c_{21} \cdot \rho^2)}{2 \cdot c_{21}} \right)}{\rho c^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_7)}{\partial T^2} \right)_\rho + \\ & \frac{R \cdot T \cdot \left(\frac{\rho c^4}{2 \cdot c_{21}^2} - \frac{(\rho c^2 \cdot \rho^2 \cdot c_{21} + \rho c^4) \cdot \exp(-c_{21} \cdot \rho^2)}{2 \cdot c_{21}^2} \right)}{\rho c^4} \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_8)}{\partial T^2} \right)_\rho + \\ & c_{22} \cdot \rho^1 \cdot T \cdot R \cdot \left(\exp(-c_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) + \exp(-c_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) + \right. \\ & \left. \left(\frac{2 \cdot c_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \exp(-c_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \right) + \\ & c_{23} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \frac{-\exp\left(-c_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot c_{25} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{c_{25} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - c_{25}\right)}{2 \cdot c_{25} \cdot \rho c} + \right. \\ & \left(\frac{2 \cdot c_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \frac{-\exp\left(-c_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot c_{25} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{c_{25} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - c_{25}\right)}{2 \cdot c_{25} \cdot \rho c} + \\ & \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-c_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot c_{25} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{c_{25} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - c_{25}\right)}{2 \cdot c_{25} \cdot \rho c} \right) \right) + \\ & c_{24} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \frac{-\exp\left(-c_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot c_{26} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{c_{26} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - c_{26}\right)}{2 \cdot c_{26} \cdot \rho c} \right) + \\ & \left(\frac{2 \cdot c_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \frac{-\exp\left(-c_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot c_{26} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{c_{26} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - c_{26}\right)}{2 \cdot c_{26} \cdot \rho c} + \\ & \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \frac{-\exp\left(-c_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot c_{26} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{c_{26} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - c_{26}\right)}{2 \cdot c_{26} \cdot \rho c} \right) \end{aligned} $

As expressões do calor específico isobárico real presentes na abordagem de Elizondo e Maddox (1989) estão sintetizadas para as EDE's SRK, PR, BMG e SP na Tabela V.7.

Tabela V.7 – Expressões do calor específico isobárico real para as EDE's SRK, PR, BMG e SP.

EDE	Calor Específico Isobárico Real
SRK	$C_p = C_p^0 - \frac{ac}{b} \left(\frac{m \cdot Tr^{0.5}}{2 \cdot T} (1+m) \right)_v \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) - \frac{T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} - R$
PR	$C_p = C_p^0 - \frac{ac}{2 \cdot b \cdot \sqrt{2}} \left(\frac{m \cdot Tr^{0.5}}{2 \cdot T} (1+m) \right)_v \ln \left(\frac{v+b-b\sqrt{2}}{v+b+b\sqrt{2}} \right) - \frac{T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} - R$
BMG	$C_p = C_p^0 + T \cdot \left(\rho \cdot \left(\frac{\partial^2 (B \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^2}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 (C \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^3}{3} \cdot \left(\frac{\partial^2 (D \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^4}{4} \cdot \left(\frac{\partial^2 (E \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^5}{5} \cdot \left(\frac{\partial^2 (F \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho \right) +$ $T \cdot \left(\frac{\left(\frac{\partial^2 (H \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + a_{20}^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 (G \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho}{2 \cdot a_{20}^4} - \frac{a_{20}^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 (H \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \rho^2 + a_{20}^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 (G \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \rho \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2)}{2 \cdot a_{20}^4} \right) +$ $\frac{T}{\rho^2} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} - R$
SP	$C_p = C_p^0 + T \cdot \left(\rho^2 \cdot R \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_1)}{\partial T^2} \right)_\rho + \right. \\ \left. R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_7)}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot \left(\frac{\partial (T \cdot a_7)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{\partial (T \cdot a_8)}{\partial T} \right)_\rho + T \cdot a_7 \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_8)}{\partial T^2} \right)_\rho \right) \right) +$ $T \cdot R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_9)}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot \left(\frac{\partial (T \cdot a_9)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{\partial (T \cdot a_{10})}{\partial T} \right)_\rho + T \cdot a_9 \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_{10})}{\partial T^2} \right)_\rho \right) -$ $\left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(T \cdot R \cdot \rho^2 \cdot \frac{\left((a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \cdot \left(\left(\frac{\partial (T \cdot a_3)}{\partial T} \right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial (T \cdot a_4)}{\partial T} \right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial (T \cdot a_5)}{\partial T} \right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial (T \cdot a_6)}{\partial T} \right)_\rho \right) \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) \right) +$ $\left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(T \cdot R \cdot \rho^2 \cdot \frac{2 \cdot (T \cdot a_3 + 2 \cdot T \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot T \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot T \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \cdot \left(\left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) \right) +$ $\frac{T}{\rho^2} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} - R.$

onde as expressões da segunda derivada presentes nos termos do calor específico isobárico real da EDE BMG são dadas por:

$$\left(\frac{\partial^2(B \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = -\frac{2 \cdot a_3}{T^3} - \frac{6 \cdot a_4}{T^4} - \frac{12 \cdot a_5}{T^5}, \quad \text{V.31}$$

$$\left(\frac{\partial^2(C \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{2 \cdot a_8}{T^3}, \quad \text{V.32}$$

$$\left(\frac{\partial^2(D \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = 0, \quad \text{V.33}$$

$$\left(\frac{\partial^2(E \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = 0, \quad \text{V.34}$$

$$\left(\frac{\partial^2(F \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = 0, \quad \text{V.35}$$

$$\left(\frac{\partial^2(G \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{6 \cdot a_{14}}{T^4} + \frac{12 \cdot a_{15}}{T^5} + \frac{20 \cdot a_{16}}{T^6}, \quad \text{V.36}$$

$$\left(\frac{\partial^2(H \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{6 \cdot a_{17}}{T^4} + \frac{12 \cdot a_{18}}{T^5} + \frac{20 \cdot a_{19}}{T^6}, \quad \text{V.37}$$

Do mesmo modo, as expressões da segunda derivada presentes nos termos do Calor específico isobárico real da EDE SP são dadas por:

$$\left(\frac{\partial^2 a_i}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{20 \cdot c_{i,1}}{T^6} + \frac{6 \cdot c_{i,2}}{T^4} + \frac{2 \cdot c_{i,3}}{T^3} + 2 \cdot c_{i,6}, \quad \text{V.38}$$

$$\left(\frac{\partial^2(T \cdot a_i)}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{12 \cdot c_{i,1}}{T^5} + \frac{2 \cdot c_{i,2}}{T^3} + 2 \cdot c_{i,5} + 6 \cdot c_{i,6} \cdot T, \quad \text{V.39}$$

As expressões do calor específico isobárico real presente na abordagem de Elizondo e Maddox (1989) para a EDE Huang está apresentada na Tabela V.8.

Tabela V.8 – Expressão do calor específico isobárico real para a EDE Huang.

EDE	Calor Específico Isobárico Real
Huang	$C_p = C_p^0 + T \cdot \left(\rho^1 \cdot R \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_2)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^2 \cdot R}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_3)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^3 \cdot R}{3} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_4)}{\partial T^2} \right)_\rho \right) +$ $\frac{T \cdot \rho^4 \cdot R}{4} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_5)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^5 \cdot T \cdot R}{5} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_6)}{\partial T^2} \right)_\rho + \left(\frac{R \cdot T \cdot \left(\frac{\rho c^2}{2 \cdot c_{21}} - \frac{\rho c^2 \cdot \exp(-c_{21} \cdot \rho^2)}{2 \cdot c_{21}} \right)}{\rho c^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_7)}{\partial T^2} \right)_\rho +$ $\frac{R \cdot T \cdot \left(\frac{\rho c^4}{2 \cdot c_{21}^2} - \frac{(\rho c^2 \cdot \rho^2 \cdot c_{21} + \rho c^4) \cdot \exp(-c_{21} \cdot \rho^2)}{2 \cdot c_{21}^2} \right)}{\rho c^4} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_8)}{\partial T^2} \right)_\rho +$ $c_{22} \cdot \rho^1 \cdot T \cdot R \cdot \left(\exp(-c_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) + \exp(-c_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) + \right. \\ \left. \left(\frac{2 \cdot c_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \exp(-c_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \right) +$ $\left[\left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \frac{-\exp\left(-c_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot c_{25} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{c_{25} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - c_{25}\right)}{2 \cdot c_{25} \cdot \rho c} + \right. \\ \left. \left(\frac{2 \cdot c_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \frac{-\exp\left(-c_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot c_{25} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{c_{25} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - c_{25}\right)}{2 \cdot c_{25} \cdot \rho c} + \right. \\ \left. \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-c_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot c_{25} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{c_{25} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - c_{25}\right)}{2 \cdot c_{25} \cdot \rho c} \right) \right] +$ $\left[\left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-c_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot c_{26} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{c_{26} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - c_{26}\right)}{2 \cdot c_{26} \cdot \rho c} \right) \right. \\ \left. c_{24} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot c_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-c_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot c_{26} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{c_{26} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - c_{26}\right)}{2 \cdot c_{26} \cdot \rho c} \right) + \right. \\ \left. \left(\frac{2 \cdot c_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot c_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-c_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot c_{26} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{c_{26} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - c_{26}\right)}{2 \cdot c_{26} \cdot \rho c} \right) \right] +$
	$\frac{T}{\rho^2} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2 - R \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$

onde,

$$\left(\frac{\partial^2(T \cdot b_2)}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{2 \cdot c_3 \cdot Tc^2}{T^3} + \frac{6 \cdot c_4 \cdot Tc^3}{T^4} + \frac{14 \cdot c_5 \cdot Tc^4}{T^5} + \frac{25 \cdot c_6 \cdot Tc^5}{T^6}, \quad \text{V.40}$$

$$\left(\frac{\partial^2(T \cdot b_3)}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{2 \cdot c_9 \cdot Tc^2}{T^3}, \quad \text{V.41}$$

$$\left(\frac{\partial^2(T \cdot b_4)}{\partial T^2}\right)_\rho = 0, \quad \text{V.42}$$

$$\left(\frac{\partial^2(T \cdot b_5)}{\partial T^2}\right)_\rho = 0, \quad \text{V.43}$$

$$\left(\frac{\partial^2(T \cdot b_6)}{\partial T^2}\right)_\rho = 0, \quad \text{V.44}$$

$$\left(\frac{\partial^2(T \cdot b_7)}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{6 \cdot c_{15} \cdot Tc^3}{T^4} + \frac{12 \cdot c_{16} \cdot Tc^4}{T^5} + \frac{20 \cdot c_{17} \cdot Tc^5}{T^6}, \quad \text{V.45}$$

$$\left(\frac{\partial^2(T \cdot b_8)}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{6 \cdot c_{18} \cdot Tc^3}{T^4} + \frac{12 \cdot c_{19} \cdot Tc^4}{T^5} + \frac{20 \cdot c_{20} \cdot Tc^5}{T^6}, \quad \text{V.46}$$

- Comentários Adicionais

Assim como nos capítulos anteriores, embora seja pequena a diferença na forma funcional entre as EDE's cúbicas SRK e PR, as expressões finais utilizadas no cálculo da velocidade sônica pelas abordagens apresentadas por Elizondo e Maddox (1989) e Kabelac (1998) e as expressões finais do calor específico isobárico e isocórico são bastante diferentes. Analogamente, as expressões finais utilizadas no cálculo destas propriedades para as EDE's BMG, Huang e SP, caracterizadas como multiparamétricas, também foram obtidas analiticamente e observou-se o quão complexas são as equações utilizadas neste capítulo para estas EDE's.

V. 5 Metodologia

Este trabalho não tem a pretensão de modelar o escoamento adiabático e isotérmico real, e sim de analisar a capacidade de previsão da velocidade sônica pelas EDE's.

Para investigar o comportamento da velocidade sônica no escoamento isoentropico é proposto um estudo não apenas no que concerne ao número de equações de estado estudadas, mas também às diferentes abordagens de cálculo utilizando EDE relatadas na literatura, com fins de verificar a consistência matemática das mesmas. Neste escopo, a velocidade sônica foi calculada pelas equações de estado PR, SRK, BMG, Huang e SP em função da pressão, e investigadas separadamente comparando as abordagens apresentadas pelos pesquisadores Kabelac (1998) e Elizondo e Maddox (1989). Vale ressaltar que muitos pesquisadores calculam a velocidade sônica utilizando a abordagem de Elizondo e Maddox (1989) e afirmam que esta é a relação mais simples para calculo desta variável.

O modelo foi implementado em Fortran 90 e os resultados foram comparados com dados experimentais da literatura (HERGET, 1940 e HODGE, 1937). Estes dados foram escolhidos porque são os mais relatados na literatura para estudo da velocidade sônica com o CO₂. A faixa de temperatura estudada foi 300,15 K a 311,15 K e a faixa de pressão foi de 1 bar a 100 bar. Vale ressaltar que existem outros dados experimentais da velocidade sônica os quais não estão disponíveis na literatura.

Para o cálculo da velocidade sônica determinou-se primeiramente o fator de compressibilidade (Z) de acordo com a metodologia descrita no Capítulo II. O volume molar foi então calculado por:

$$v = \frac{Z \cdot R \cdot T}{p}, \quad \text{V.47}$$

onde Z é o fator de compressibilidade.

V. 6 Resultados e Discussão

A Figura V.2 compara as diferentes abordagens de cálculo da velocidade sônica em função da pressão, quais sejam, Eq. V.3 e Eq. V.4 (KABELAC, 1998) e Eq. V.9 e Eq. V.12 (ELIZONDO e MADDOX, 1989), a diferentes temperaturas, utilizando as equações de estado cúbicas SRK e PR. As previsões dos diferentes modelos são comparadas aos dados experimentais de Herget (1940).

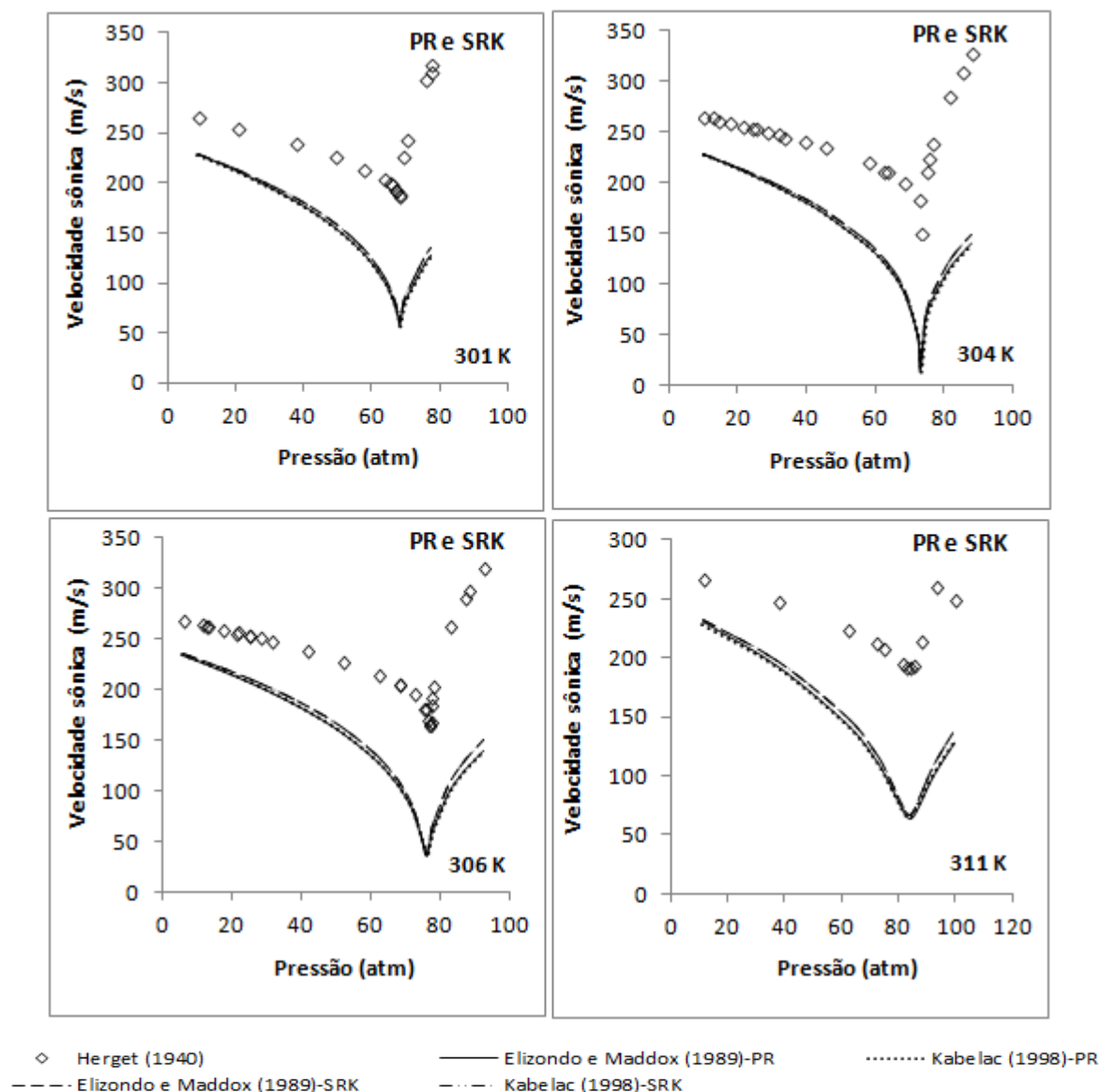


Figura V.2 - Velocidade sônica calculada pelas EDE's PR e SRK utilizando as abordagens de Elizondo e Maddox (1989) e Kabelac (1998) em função da pressão nas isotermas 301 K, 304 K, 306 K e 311 K (HERGET, 1940).

Em todos os casos, observa-se a concordância entre as duas abordagens utilizadas (ELIZONDO e MADDOX, 1989; KABELAC, 1998), como era esperado, uma vez que as duas equações são matematicamente consistentes (para maiores detalhes, ver o Apêndice C). Uma vantagem associada ao uso da abordagem utilizada por Elizondo e Maddox (1989) é que ela é mais simples do que a equação apresentada por Kabelac (1998), já tendo sido aplicada por outros autores para calcular a velocidade sônica de fluidos, como resumido na Tabela V.1.

De maneira geral, observa-se que todas as EDE's apresentam um comportamento comum e distante da curva da velocidade sônica experimental.

As Tabelas V.9 e V.10 apresentam o erro relativo médio e o erro padrão, obtidos pelas EDE's, em relação aos dados medidos por Hodge (1937) e Herget (1940). Esta é a mesma abordagem utilizada ao avaliar o volume molar do dióxido de carbono puro (Capítulo II). Para o cálculo dos erros relativo médio e padrão utilizou-se as Eqs. II.43 e II.44, respectivamente, apresentadas anteriormente no Capítulo II. Vale lembrar que os resultados obtidos do erro relativo médio e do erro padrão são diferentes em virtude da forma funcional de cada equação de erro. Observa-se que o erro padrão obtido é quantitativamente maior do que o erro relativo médio, porém as conclusões dos resultados são as mesmas.

Confrontando-se o comportamento dos desvios obtidos pelas EDE's observa-se que BMG é a que apresenta erros relativo médio e padrão menores porém também são inadequados em virtude os altos valores obtidos.

Tabela V.9 - Erro relativo médio obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Hodge (1937) e Herget (1940)

Erro Relativo Médio (%)					
Temperatura (K)	PR	SRK	BMG	SP	Huang
300	13,78	15,77	10,25	12,49	11,40
301	49,63	51,39	37,54	48,78	38,01
303	20,97	18,77	7,44	17,64	10,64
304	17,49	17,36	1,13	20,71	7,29
305	64,13	81,07	63,69	94,95	58,86
306	14,74	15,15	2,04	32,03	6,21
308	14,47	19,16	8,48	16,76	10,34
311	22,41	33,89	35,98	58,01	30,12
Média	27,20	31,57	20,82	37,67	21,61

Tabela V.10 - Erro padrão obtido pelas EDE's em relação aos dados experimentais dispostos em Hodge (1937) e Herget (1940)

Temperatura (K)	Erro Padrão (%)				
	PR	SRK	BMG	SP	Huang
300	13,65	15,11	8,93	10,42	10,51
301	24,51	24,84	17,60	22,82	18,20
303	14,45	12,52	4,74	10,40	7,02
304	9,15	9,02	0,58	10,48	3,79
305	25,10	28,70	21,83	30,00	20,75
306	7,22	7,33	0,98	15,20	2,98
308	7,73	9,63	4,09	7,16	5,15
311	16,74	22,92	22,51	34,33	19,28
Média	14,82	16,26	10,16	17,60	10,96

Em virtude dos grandes erros apresentados no cálculo da velocidade sônica, serão mostrados graficamente os erros relativos obtidos para todas as isotermas investigadas. As Figuras V.3 e V.4 comparam o erro relativo de cada equação de estado em relação aos dados experimentais para oito isotermas: 300 K, 301 K, 303 K e 304 K (Figura V.3) e 305 K, 306 K, 308 K e 311 K (Figura V.4). Apenas a abordagem de Elizondo e Maddox (1989) é descrita já que, como mencionado anteriormente, as duas abordagens investigadas apresentam os mesmos resultados.

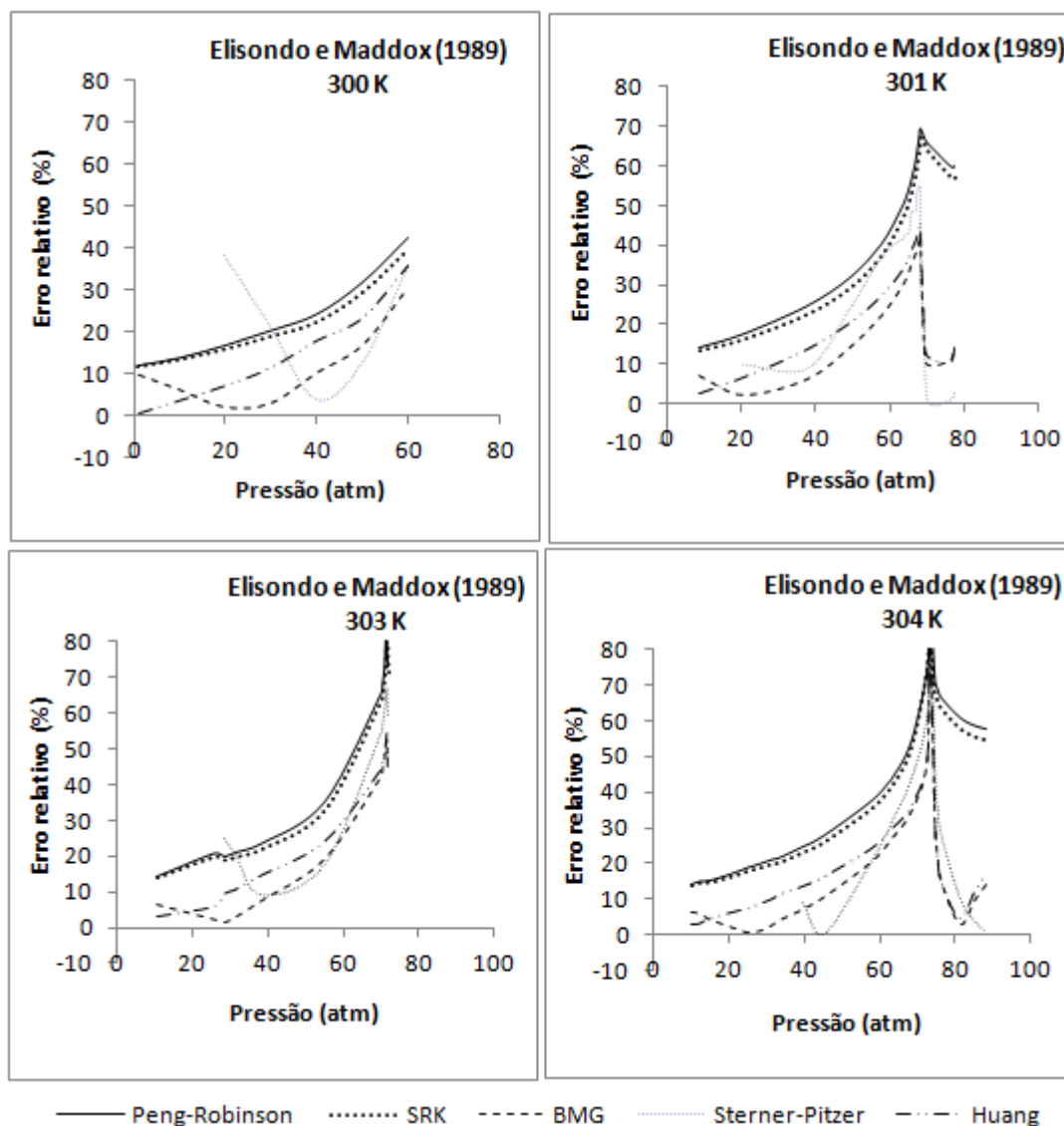


Figura V.3 - Erro relativo obtido da velocidade sônica calculada pelas EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang em função da pressão para as isotermas 300 K (HODGE, 1937), 301 K, 303 K e 304 K (HERGET, 1940).

Entre as equações de estado analisadas, BMG apresenta os menores erros relativos, chegando ao máximo de 79% na isoterma 304 K. Observa-se que todas as equações de estado apresentam resultados qualitativamente semelhantes ao descrever a velocidade sônica do dióxido de carbono puro. Porém, mostram uma grande discrepância em relação aos dados experimentais o que, por outro lado, é consistente com a margem de erro relatada na literatura em relação aos dados experimentais. Colina *et. al.* (2003) obtiveram erros médios de 80% ao prever propriedades no ponto crítico. A margem do erro obtido por Ksibi e Moussa (2008) e Reis *et al.* (2006) não foi relatada pelos autores

mas são grandes. Vale ressaltar que os trabalhos desenvolvidos na literatura que apresentam maior precisão nos resultados da velocidade sônica são aqueles com estimação dos parâmetros da equação e aqueles cuja velocidade sônica foi calculada utilizando simulação molecular por Monte Carlo.

De maneira geral, o erro relativo é máximo nas proximidades do ponto crítico, onde coexistem dois estados em equilíbrio (líquido e gasoso). Neste ponto, a velocidade sônica assume um valor mínimo (SHERWOOD, 1962). A condição do ponto crítico é bastante sensível de se modelar utilizando equações de estado, em virtude das variações nas características físico-químicas do fluido, evidenciando um dos grandes desafios deste tipo de modelo. Vale lembrar que, no ponto crítico, pequenas variações na pressão provocam grandes variações na densidade interferindo diretamente nos valores da velocidade sônica.

Autores como Colina *et al.* (2003) e Span e Wagner (1996) sugerem que trabalhos voltados ao cálculo de capacidade calorífica, velocidade sônica e coeficiente Joule-Thomson a partir de derivadas termodinâmicas com base em equações teóricas, neste caso EDE's, tendem a apresentar grandes desvios, pois não levam em consideração parâmetros que são utilizados na medição experimental. Por exemplo, no cálculo da velocidade sônica a partir de EDE, a frequência de vibração não é levada em consideração. Por outro lado, as altas discrepâncias obtidas pelas EDE's podem estar relacionadas com a instabilidade da variável na vizinhanças do ponto crítico. Nas proximidades do ponto crítico, pequenas variações na pressão ocasionam grandes modificações na densidade. E ainda, os estados líquido e gasoso coexistem em equilíbrio, condição que favorece a mudança de fase no fluido a partir de pequenas variações no estado termodinâmico do mesmo. Visando contornar esta limitação, Span e Wagner (1996) desenvolveram termos não analíticos, e Colina *et al.* (2003) sugeriram a simulação molecular por Monte Carlo para reduzir os erros obtidos na previsão desta variável a partir de EDE. Esta proposta reduz bastante os erros na modelagem da velocidade sônica.

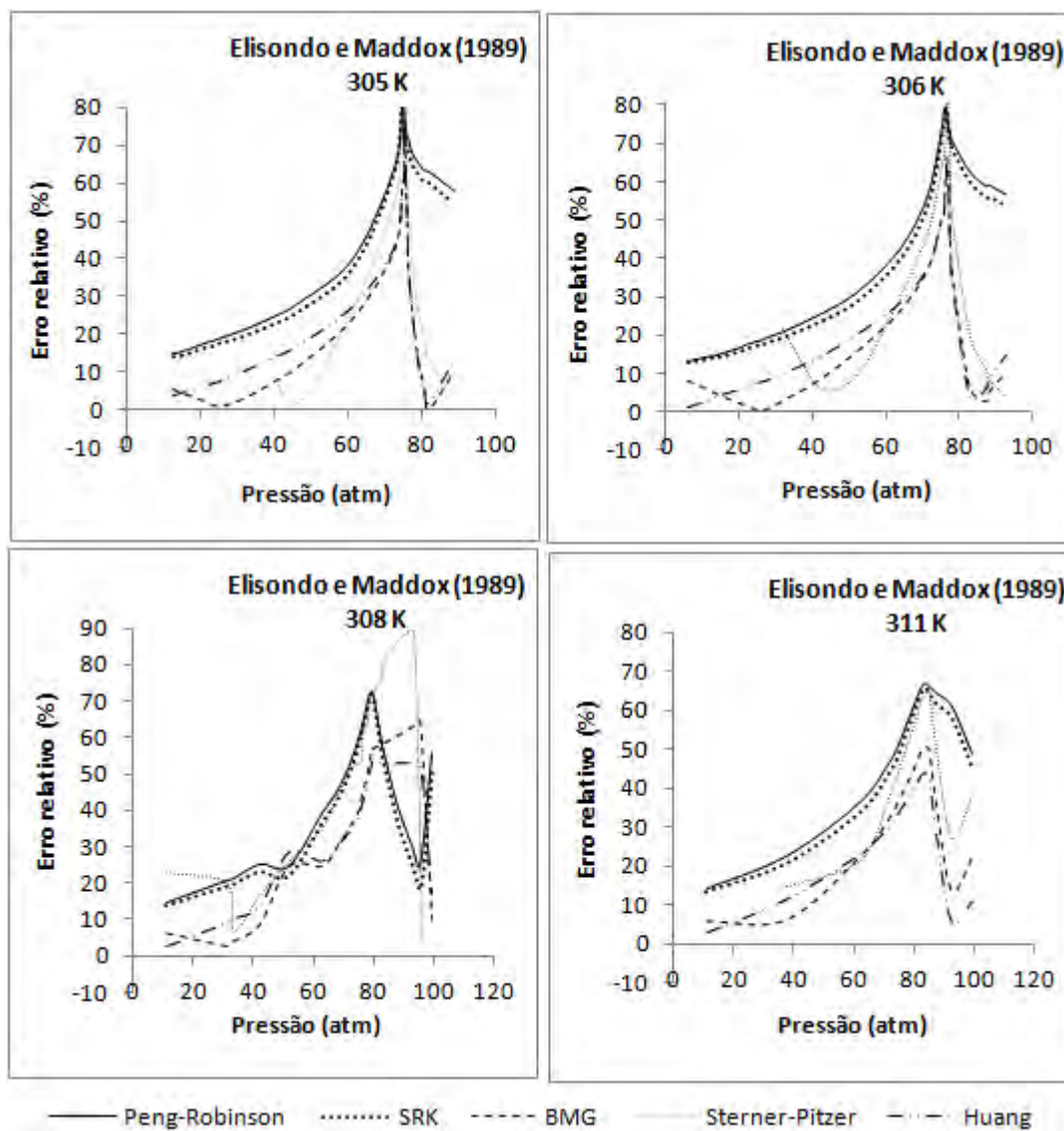


Figura V.4 - Erro relativo obtido da velocidade sônica calculada pelas EDE's PR, SRK, BMG, SP e Huang em função da pressão para as isotermas 305 K, 306 K, 308 K e 311 K (HERGET, 1940).

Portanto, de maneira geral, todas as EDE's prevêm qualitativamente bem a velocidade sônica. Entretanto, a validação com os dados experimentais de Hodge (1937) e Herget (1940) indicam que modelos não são acurados. Várias razões podem interferir nos resultados apresentados, justificando estas discrepâncias, conforme listado a seguir:

1. A equação da velocidade sônica é adequada para pequenas perturbações de pressão. A medição é feita fora do pressuposto para o qual a equação da velocidade sônica é indicada;

2. A previsão da velocidade sônica por EDE não leva em consideração parâmetros utilizados na medição experimental como as frequências de vibração (SPAN E WAGNER, 1996; COLINA *et al.*, 2002; COLINA *et al.*, 2003). Além disso, a previsão da velocidade sônica por EDE não é suficientemente acurada em virtude da necessidade de derivação e integração de diversas equações relacionadas a equações da velocidade, o que introduz erros adicionais;
3. A medição da velocidade é feita para pequenas frequências de vibração no gás em condições de equilíbrio de excitação molecular. O som viaja em uma onda que nada mais é do que uma oscilação de pressão, logo a frequência da vibração é relevante, mas os modelos não consideram este parâmetro. Logo, admite-se que a equação da velocidade sônica está sendo utilizada em pequenas frequências de vibração no gás em condições de equilíbrio de excitação molecular;
4. A velocidade sônica diminui progressivamente à medida que a pressão é aumentada acima da atmosférica, passando por um mínimo na pressão crítica. Por isto, os erros obtidos no ponto crítico foram maiores em todos os casos investigados neste capítulo (SHERWOOD, 1962). O método de medição utilizado por Hodge (1937) e Herget (1940) ao definir este mergulho no ponto crítico apresenta desvios de 2%;
5. Nas proximidades do ponto crítico, pequenas variações na pressão provocam grandes modificações na densidade do fluido e consequentemente na velocidade sônica (região de equilíbrio líquido-vapor). Entretanto, não é aconselhável determinar uma constante para a equação da velocidade sônica com fins de reduzir os desvios pois a mesma poderá perder a sua capacidade na previsão de propriedades correlatas ou se tornar inconsistente termodinamicamente.
6. Herget (1940) cita que em suas medições não é utilizado 100% do CO₂ puro, pois contém água como impureza.

V. 7 Conclusões

Neste capítulo foram deduzidos modelos para cálculo da velocidade sônica a partir das EDE's SRK, PR, Huang, BMG e SP, considerando duas abordagens de cálculo (ELISONDO e MADDOX, 1989 e KABELACK, 1998). Os resultados foram comparados com dados experimentais da literatura.

De acordo com os resultados, observou-se que as diferentes EDE's conseguem prever o comportamento qualitativo da velocidade sônica, mas falham na descrição quantitativa desta propriedade. Ao contrário das conclusões dos capítulos anteriores, em que as equações cúbicas, em especial a PR, são melhores para previsão do volume molar, da temperatura de estrangulamento e da curva de inversão, as equações cúbicas apresentaram desvios maiores do que a multiparamétrica BMG ao descrever a velocidade sônica, sobretudo nas vizinhanças do ponto crítico. Entretanto, os resultados obtidos por todas as EDE's investigadas não são satisfatórios quantitativamente em virtude dos grandes desvios apresentados neste capítulo.

Embora ambas as abordagens (ELIZONDO e MADDOX, 1989 e KABELAC, 1998) utilizadas neste capítulo sejam consistentes matematicamente e os resultados obtidos sejam os mesmos, a abordagem utilizada por Elizondo e Maddox (1989) é a mais adequada pela sua simplicidade funcional, independentemente da equação de estado utilizada.

Capítulo VI – Considerações Finais

VI. 1 Conclusões Gerais

O objetivo desta dissertação foi avaliar a qualidade da descrição da propriedade termodinâmica volume molar, bem como, da temperatura final de estrangulamento, curva de inversão e velocidade sônica do dióxido de carbono puro para aplicações em escoamento em tubulações industriais, utilizando equações de estado. As equações investigadas foram SRK, Peng-Robinson (PR), BMG, Huang e Sterner-Pitzer (SP).

A equação de estado cúbica PR foi, na maioria dos casos analisados, a de melhor desempenho. Por outro lado, as equações multiparamétricas BMG, Huang e SP apresentam resultados aceitáveis dentro dos seus limites de aplicação.

As conclusões obtidas neste trabalho serão detalhadas a seguir, de acordo com cada propriedade termodinâmica investigada.

Ao calcular o volume molar, os resultados indicam que a equação de estado PR apresenta-se como a mais adequada nas fases líquida e gasosa. Especialmente nas condições de baixas pressões, a equação de Huang também se mostrou satisfatória e, nas condições supercríticas, a equação SP é a mais adequada, seguida por PR. Ressalta-se que, mesmo nas condições em que a EDE PR não é a mais acurada, o desvio máximo obtido em relação aos dados experimentais está em média na ordem de 0,1%. Embora seja pequena a diferença funcional, a EDE cúbica SRK apresenta erros maiores do que a EDE cúbica PR, certamente em função do valor dos seus parâmetros e de sua forma funcional. As equações Huang, nas condições subcríticas (exceto para temperaturas menores do que 400 K), e SP, nas condições supercríticas, possuem uma capacidade de previsão do volume molar semelhante à EDE cúbica PR. Entretanto, a EDE PR apresenta a vantagem de poder ser solucionada por qualquer método de resolução de polinômio, sendo indicada para estudos com fluidos apolares e não estando limitada a nenhuma faixa de aplicação, o que ocorre com as EDE's Huang e SP. Portanto, em virtude do seu desempenho, da sua simplicidade funcional e da diversidade de métodos de resolução de equações cúbica disponíveis na literatura, a equação cúbica PR é a mais indicada para monitorar o volume molar do CO₂ puro escoando em tubulações industriais.

Ao investigar o efeito Joule-Thomson, a equação PR apresenta, de maneira geral, resultados mais adequados ao representar a temperatura final de estrangulamento para certa queda de pressão, comparativamente às demais equações investigadas. Para altas quedas de pressões, a equação cúbica SRK representou de forma ligeiramente

melhor a temperatura final de estrangulamento. Entretanto, os resultados obtidos por PR são bem próximos e tão aceitáveis quanto à equação SRK. As equações multiparamétricas apresentam erros mais próximos de zero a temperaturas acima de 900 K. A equação Huang só se mostrou adequada para quedas de pressões de 900 atm para 800 atm e 1000 atm para 850 atm, apresentando os maiores erros nos demais casos estudados. Logo, como o bom desempenho dos resultados obtidos pelas EDE's cúbicas foi muito semelhante, é importante fazer o estudo da curva de inversão para constatar e confirmar o poder de cálculo de cada equação nesta aplicação.

O cálculo da curva de inversão foi melhor representada pelas equações Huang e PR. A EDE Huang mostrou-se mais acurada, porém a equação cúbica PR também apresentou-se adequada e, novamente, melhor do que a equação SRK. Portanto, em virtude da coerência na qualidade de previsão da equação de estado cúbica PR, ao dar uma boa descrição das propriedades volume molar, temperatura final de estrangulamento e previsão da curva de inversão, conclui-se que esta é a equação de estado mais indicada para estudo de escoamento com o CO₂, nas condições adotadas. Vale ressaltar que, embora a curva de inversão descrita pela equação de estado Huang seja a mais acurada, esta equação não apresentou os melhores resultados no cálculo do volume molar e nem da temperatura final de estrangulamento nos intervalos investigados.

Adicionalmente, investigou-se o comportamento da velocidade sônica previsto pelas equações cúbicas e multiparamétricas, e observou-se que as diferentes EDE's conseguem prever o comportamento qualitativo da velocidade sônica, mas falham na descrição quantitativa desta propriedade. Qualitativamente, todas as equações de estado apresentam resultados semelhantes da velocidade sônica nas vizinhanças do ponto crítico. Os desvios obtidos por todas as equações de estado em todas as isotermas analisadas são menores nas condições de baixas pressões. Portanto, de maneira geral, nenhuma EDE apresenta-se satisfatória, do ponto de vista quantitativo, na descrição da velocidade sônica, sobretudo nas vizinhanças do ponto crítico onde os erros obtidos são bem maiores. Embora ambas as abordagens (ELIZONDO e MADDOX, 1989 e KABELAC, 1998) aqui utilizadas sejam consistentes matematicamente e os resultados obtidos sejam os mesmos, a abordagem utilizada por Elizondo e Maddox (1989) é a mais adequada, dada a sua simplicidade funcional, independentemente da equação de estado utilizada.

Portanto, de acordo com os resultados obtidos, conclui-se que a EDE PR é a mais indicada para estudos do volume molar e do efeito Joule-Thomson em aplicações de escoamento com o CO₂. Por outro lado, nenhuma das equações de estado investigadas é recomendada para descrever a velocidade sônica, sobretudo nas vizinhanças do ponto crítico. Para estudo desta variável é útil desenvolver metodologias para uma modelagem termodinâmica acurada nas vizinhanças do ponto crítico de fluidos como o CO₂.

VI. 2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como recomendações para continuação e aprofundamento em trabalhos futuros, sugere-se a realização dos seguintes estudos, pesquisas e investigações:

1. Realização do estudo do escoamento isentálpico utilizando outros fluidos relevantes em aplicações industriais;
2. Comparação do comportamento obtido pelas EDE's utilizando a abordagem de cálculo da temperatura final de estrangulamento calculada a partir da entalpia residual (como feito nesta dissertação) com o comportamento das EDE's utilizando a abordagem de cálculo do coeficiente Joule-Thomson disponível na literatura;
3. Realização de ajustes nos parâmetros das equações de estado para melhorar quantitativamente os resultados da previsão da velocidade sônica com estudo da consistência termodinâmica da equação final obtida;
4. Realização de um estudo mais detalhado sobre o cálculo da velocidade sônica com outras equações de estado;
5. Aplicação dos modelos e propriedades aqui investigados para estudos industriais práticos, em especial aqueles relacionados à indústria de petróleo.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

ABBOTT, M. M. Cubic equations of state: an iterative review., equations of state in engineering research. Adv. In Chemistry Ser 182. CHAO, K. C., ROBINSON, R. L. *Am. Chem. Soc.* v.82, 47-70, 1979.

ALTUNIN, V. V.; GADETSKII, O. G. Equation of state and thermodynamic properties of liquid and gaseous carbon dioxide. *Thermal Engeneering*, v.18, n^o3, 120-125, 1971.

ALVES, D. *Determinação da pressão mínima de miscibilidade de um óleo tendo como fluido de injeção o CO₂ Utilizando os Simuladores SPECS E MI-PVT. 2006.* Tese (doutorado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Salvador-UNIFACS, Salvador, 2006.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; DE REUCK, K. M., *International thermodynamic tables of the fluid state -3: Carbon Dioxide*, IUPAC, Pergamon Press, Oxford, 1976.

ARAÚJO, A. M. ME262-Mecânica dos Fluidos 2. Universidade Federal de Pernambuco, 2011. Disponível em: <<http://www.ufpe.br/ldpflu/capitulo2.pdf>>. Acesso em: 20/12/2011.

ARAÚJO, M., MACHADO, N. T., MEIRELES, M. A. Modeling the phase equilibrium of soybean oil desodorizer distillates + supercritical carbon dioxide using the Peng–Robinson equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research* v.40, 1239–1243, 2001.

ARAÚJO, M. E., MEIRELES, M. A. A. Improving Phase Equilibrium Calculation with The Peng-Robinson EOS for Fats and Oils Related Compounds/ Supercritical CO₂ Systems. *Fluid Phase Equilibria* 169(1), 49-64, 2001.

ASHRAE. 2001. *2001 ASHRAE Handbook—Fundamentals*, Atlanta: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., Chapter 29, Atlanta, 2001.

AZEVEDO, A. B. A., KIECKBUSCH, T. G., TASHIMA, A. K., MOHAMED, R. S., MAZZAFERA, P., MELO, S. A. B. V. Supercritical CO₂ Recovery of Caffeine from green coffee oil new experimental solubility data and modeling. *Química Nova*, v. 31, n^o. 6, 1319-1323, 2008.

BARROS, R. S. V., PRADO, M. D. Escoamento em dutos em L. Métodos. Métodos Computacionais em Engenharia. UNICAMP. Disponível em: <http://www.fem.unicamp.br/~phoenics/EM974/PROJETOS/PROJETOS%201SEM-09/9/trabalho_phoenics_parte4.pdf>. Acesso em: 20/02/2012.

BEA, J. H., GOO, J. Y. Direct numerical simulation of turbulent supercritical flows with head transfer. *Physical of fluids*, v.17, N^o.10, 2005.

BEATTIE J. A., BRIDGEMAN B. C. A new equation of state for fluids. Application to gaseous ethylether and carbon dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, v.49, 1665–7, 1927.

- BECKMAN, E. J. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing. *J. of Supercritical Fluids*, v.28, 121-191, 2004.
- BEHZAD, H., LAEE, R. M., HUSSEINDOKHT, M. R., MATIN, N. S. Prediction of Joule–Thomson inversion curve by the use of equation of state. *J. Ind. Eng. Chem.*, v.10, n^o2, 316-320, 2004.
- BEHZAD, H., HUSSAINOKHT, M. R., BOZORGMEHR, M. R., MATIN, N. S. Joule–Thomson inversion curve prediction by using equation of state. *Chinese Chemical Letters*, v.18, 1154-1158, 2007.
- BENDER, E. Equations of State Exactly Representing the Phase Behavior of Pure Substances. *5th Symposium on Thermo physical Properties, American Society of Mechanical Engineers-ASME*, 227-235, New York, 1970.
- BENEDICT, M., WEBB, G. B., RUBIN, L. C. An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures: I. Methane, Ethane, Propane, and n-Butane. *J. Chem. Phys.*, v. 8, n^o.4, 334–345, 1940.
- BENEDETTO, G., GAVIOSO, R. M., GIULIANO ALBO, P. A., LAGO, S., RIPA, M., SPAGNOLO, R. Speed of Sound of Pure Water at Temperatures between 274 and 394 K and Pressures up to 90 MPa. *Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties, June, 22-27, Boulder, Colorado, U.S.A.*, 2003.
- BIJEDIC, M., NEIMARLIJA, N. Thermodynamic Properties of Carbon Dioxide Derived from the Speed of Sound. *J. Iran. Chem. Soc.* v.5, n.2, 286-295, 2008.
- BONASSA, M. M., *Química verde: Rumo a produtos e processos em impacto ambiental*. Redação da Olimpíada de química de São Paulo- Colégio Bandeirantes, São Paulo, 2010.
- BOZORGMEHR, M. R., HUSSAINOKHT, M. R. Evaluation of attraction terms in equations of state on the prediction of solubility of some biomolecules in supercritical carbon dioxide. *Chinese Chemical Letters*, v.20, 501-505, 2009.
- BRACHTHÄUSER, K., WAGNER, W., KLEINRAHM, R., LOSCH, H. A new accurate Single-Sinker densitometer for temperatures from 233 K to 523 K at pressures up to 30 MPa. *Int. J. Thermophysics* 16, 399-411, 1995.
- BRIAN, J. O. L., MCPHERSON., WEON SHIK HAND., COLE, B. S. Two equations of state assembled for basic analysis of multiphase CO₂ flow and in deep sedimentary basin condition. *Computers & Geosciences*, v.34, 427-444, 2008.
- BRIDGMAN, P. W. Change of Phase under Pressure. I. The Phase Diagram of Eleven Substances with Especial Reference to the Melting Curve. *Phys. Rev.*, v.3, 126-141, 1914.
- BRUCE, R., DONALD, F., T. H., OKIISHI, T. H. *Fundamentals of Fluid Mechanics*, 5th Edition, vol. 2, John Wiley & Sons, 2005.

BURNETT, E. S. Experimental study of the Joule-Thomson effect in carbon dioxide. *Phys. Rev.* v.22, 590-616, 1923.

CARMO, F. R. *Desenvolvimento de ambiente computacional para cálculos termodinâmicos de substâncias puras e misturas e modelagem de equilíbrio líquido-vapor a pressões baixas e moderadas utilizando equações de estado cúbicas*. Monografia-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

CHACÍN, A., VÁZQUEZ, J. M., MULLER, E. A. Molecular simulation of the Joule-Thomson inversion curve of carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 165, 147-155, 1999.

CHAPRA, STEVEN, C., CANALE, RAYMOND, P. *Numerical methods for engineers*. 5th ed., New York, McGraw-Hill, 2006.

CHRISTEN, W., RADEMANN, K. Probing free jet expansions of supercritical. *fluids Phys. Scr* 80, 048127-048127, 2009.

COLINA, C. M., OLIVERA-FUENTES, C. Prediction of the Joule-Thomson inversion curve of air from cubic equations of state. *Cryogenics*, v. 38, n.8, 721-728, 1998.

COLINA, C. M., LISAL, M., SIPERSTEIN, F. R., GUBBINS, K. E. Accurate CO₂ Joule-Thomson inversion curve by molecular simulations. *Fluid Phase Equilibria*, v.202, 253-262, 2002.

COLINA, C., OLIVERA-FUENTES, C. Predicted Inversion Curve and Third Virial Coefficients of Carbon Dioxide at High Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 1064-1068, 2002.

COLINA, C. M., TURRENS, L. F., OLIVERA-FUENTES, C., VEGA, L. F. Predictions of the Joule-Thomson inversion curve for the n-Alkane series and carbon dioxide from the soft-SAFT equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.41, 1069-1074, 2002b.

COLINA, C., OLIVERA-FUENTES, C., SIPERSTEIN, F., LISAL, M., GUBBINS, K. Thermal Properties of Supercritical Carbon Dioxide by Monte Carlo Simulations. *Molecular Simulation* 29, 405-412, 2003.

CORREA, H. A. M.; GOMES, D. C. A., KANEHISA, S. L., CABRAL, F. A. Measurements and thermodynamic modeling of the solubility of squalene in supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Engineering*, v.96, 43-50, 2009.

CORREIA, J. E. *Aplicação do conceito de simbiose industrial na captura e estocagem de CO₂ proveniente do parque industrial baiano para fins de recuperação secundária especial de petróleo em campos terrestres maduros*. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

CRANE, C. *Flow of Fluids through valves, Fittings, and Pipe*. Technical Paper N0. 410, New York, 1986.

DARWISH, N. A., AL-MUHTASEB, S. A. A comparison between four cubic equations of state in predicting the inversion curve and spinodal curve loci of methane *Thermochimica Acta*, v. 287, n. 1, 43-52, 1996.

DEREVICH, I. V., SHINDYAPKIN, A. A. The calculation of equilibrium concentration of organic substances in supercritical fluids. *Thermophysical properties of materials*, v.42, 35-43, 2003.

DILAY, G. W., HEIDEMANN, R. A. Calculation of Joule-Thomson inversion curves from equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.25, n. 1, 152-158, 1986.

DUFFEY, R. B., PIORO, I. L. Experimental heat transfer of supercritical carbon dioxide flowing inside channels (survey). *Nuclear Engineering and Design*, v.235, 913-924, 2005.

DUSCHEK, W., KLEINRAHM, R., WANGER, W. Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide. The homogeneous gas and liquid regions in the temperature range from 217 K to 340 K at pressures up to 9 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, 22, 827-840, 1990.

EHLIG-ECONOMIDES, C., ECONOMIDES, M. J. Sequestering carbon dioxide in a closed underground volume. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.70, 123-130, 2010.

ELY, J. F.; HAYNES, W. M.; BAIN, B. C. Isochoric measurements on CO₂ and on (0.982CO₂ + 0.018N₂) from 250 to 330 K at pressures to 35 MPa. *J. Chem. Thermodynamic*, v.21, 879-894, 1989.

ELY, J. F., HAYNES, W. M., BAIN, B. C. Isochoric measurements on CO₂ and on (0.982CO₂ + 0.018N₂) from 250 to 330 K at pressures to 35 MPa. *J. Chem. Thermodynamic*, v.21, 879-894, 1987.

ELY, J. F., MAGEE, J. W. Experimental Measurement and Prediction of Thermophysical Property Data of Carbon Dioxide Rich Mixtures. PROC. 68TH ANN. CONVENTION OF THE GAS PROCESSORS ASSOC., San Antonio, Texas, March 13, 1989, GPA, Tulsa, 89-99, 1989.

ELISONDO, M. E., MADDOX, R. N. Calculating the Velocity of Sound in Real Pure Component Gases and Mixtures of Real Gases. *Engineering Journal of Qatar university*, v.2, 137-147, 1989.

ERNST, G., HOCHBERG, E.U. Flow-calorimeter for the accurate determination of the isobaric heat capacity at high pressures, results for carbon dioxide. *J. Chem. Thermodynamics*, v.21, 53-65, 1989.

FENGHOUR, A., WAKEHAM, W. A., WATSON, J. T. R. Amount-of-substance density of CO₂ at temperatures from 218 K to 587 K and pressures up to 23 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, v.27, 219-223, 1995.

FILHO, E. R. L. B. *Adequação no funcionamento de uma usina de beneficiamento de CO₂*. Monografia- Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011.

FISHBANE, P. M., GAZIOROWICZ, S., THORNTON, S. T. *Physics for Scientists and Engineers*. extended version, Prentice-Hall, EUA, 1993.

FOX, R., MCDONALD, A., PRITCHARD, P. J. *Introdução à mecânica dos fluidos*. 6^o edição. LTC Editora, Rio de Janeiro, 2006.

FRANÇA, L. F., MEIRELES, M. A. Cinética da extração de óleo da polpa do tucumã (*Astrocaryum vulgare*, Mart.) com CO₂ supercrítico. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS. BahIa Blanca, Argentina, 1998.

FRIEND, D.G., INGHAM, H., ELY, J. F. Thermophysical properties of ethane. *J. Phys. Chem.*, v, 20, n^o2, 275-347, 1991.

GEANA, D., FERIOU, V. Calculation of Joule-Thomson inversion curves from a general cubic equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, v.77, n.15, 121-132, 1992.

GHAZOUANI, J., CHOUAIEB, O., BELLAGI, A. Evaluation of the parameters of the Bender equation of state for low acentric factor fluids and carbon dioxide. *Thermochimica Acta*, v.432, 10-19, 2005.

GILGEN, R., KLEINRAHM, R., WAGNER, W., Supplementary measurements of the (pressure, density temperature) relation of carbon dioxide in the homogeneous region at temperatures from 220K to 360K and pressures up to 13MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, v.24, 1243-1250, 1992.

GIORDANO, V. M., DATCHI, F., DEWAELE, A. Melting curve and fluid equation of state of carbon dioxide at high pressure and high temperature. *The Journal of Chemical Physics*, v.125, 054504, 2006.

GOMEZ, D. A. Análise do escoamento compressível de gás natural em espaços anulares com restrições para a elevação de petróleo. Dissertação (mestrado)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GORDON, J., WYLEN, V., SONNTAG, RICHARDE, E. *Fundamentos da termodinamica classica*. 2^o Edição, Sao Paulo, Edgard Blucher, 1976.

GRABOSKI, M. S. A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1. Hydrocarbon Systems. *Ind. Eng. Chem. Proc. Design Dev.* v.17, n.4, 443-448, 1978.

GUEDES, A. M. M. Estudo da extração de óleo da polpa de tucumã por CO₂ supercrítico. 2006. Dissertação (mestrado)- Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

GUERRIERI, Y. Predição do comportamento de fases em sistemas poliméricos em especial a altas pressões através de modelos termodinâmicos. Dissertação (Mestrado)- UNICAMP, Campinas, 2006.

HALLEWELL, G., CRAWFORD, G., MCSHURLEY, D., G., OXOBY, G., REIF, R. A Sonar-Based Technique for the Ratiometric Determination of Binary Gas Mixtures.

Nuclear Instruments and Methods, Stanford University, Stanford, California, 94305, 1986.

HENDRICKS, R. C.; PELLER, I. C.; BARON, A.K. Joule-Thomson inversion curves and related coefficients for several simple fluids. *National aeronautics and space administration*. Washington, D. C. July, 1982.

HERGET, C.M. Ultrasonic Velocity in Carbon Dioxide and Ethylene in the Critical Region. *Journal of Chemical Physics*, 8(7), 537-542, July, 1940.

HODGE, A. H. An Experimental Determination of Ultrasonic Velocity in several gases at pressure Between one and one Hundred Atmospheres. *Journal of Chemical Physics*, 5, 974-977, Dec., 1937.

HOINKIS, J. *Untersuchungen zum thermischen Verhalten von binären Gasmischungen mit Kohlendioxid*. Dissertação (mestrado)-Universidade de Karlsruhe, 1989.

HOLSTE, J. C., HALL, K. R., EUBANK, P. T., ESPER, G., WATSON, M. Q., WAROWNY, W., BAILEY, D. M., YOUNG, J. G., BELLOMY, M. T. Experimental (p, Vm, T) for pure CO₂ between 220 and 450K. *J. Chem. Thermodynamics* v. 19, 1233-1250, 1987.

HOUGEN. *Mecânica dos fluidos*. Segunda edição, McGraw-Hill, 1973.

HOUGHTON, J. *Global Warming, a complete briefing*, 2^a Ed., Cambridge, University Press, 1997.

HUANG, F., MENG, H., LLOYD, L., STARLING, K. An accurate equation of state for carbon dioxide. *Journal of chemical engineering of Japan*, v.18, 490-495, 1985.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, IPCC, Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, 2005.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC), Climate change 2007: The physical science basis, summary for policymakers, Feb 2007.

JAESCHKE, M., HUMPHREYS, A. E., VAN CANEGHEM, P., FAUVEAU, M., JANSSEN-VAN ROSMALEN, R., PELLEI, Q. *GERG Technical Monograph 4: The GERG Databank of High Accuracy Compressibility Factor Measurements*. VDI-Verlag: Düsseldorf, 1990.

JUZA, J., KMONICEK, V., SIFNER, O. Measurements of the specific volume of carbon dioxide in the range of 700 to 4000b and 50 to 475 °C. *Physical*, v.31, 1735-1744, 1965.

KABELAC, S. Die Schallgeschwindigkeit als thermodynamische Zustandsgroße. *Forsch Ingenieurwes*, v.64, 47-54, 1998.

KATTI, R. S., JACOBSEN, R. T., STEWART, R. B., JAHANGIRI, M. Thermodynamic Properties for Neon for Temperatures from the Triple Point to 700 K at Pressures to 700 Mpa. *M. Adv. Cryog. Eng.*, v.31, 1189-1197, 1986.

- KENTA, S., TAKASHI, F., YUICHI, N., TAKATOSHI ITO, TOSHIYUKI, H. Numerical simulation of supercritical CO₂ injection into subsurface rock masses. *Energy Conversion and Management*, v.49, 54–61, 2008.
- KERRICK, D. M.; JACOBS, G. K. A modified Redlich-Kwong equation for H₂O, CO₂, and H₂O-CO₂ mixtures at elevated pressures and temperatures. *Physics and Chemistry of Minerals.*, v. 281, 735-767, 1981.
- KIRAN, E., YEO, S. Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review. *Journal of Supercritical Fluids*, v.34, 287-308, 2005.
- KIRILLIN, V. A., ULYBIN, S. A., ZHERDEV, E. P. *Proceedings of the 1st International Conference on Calorimetry and Thermodynamics*, Warsaw, 1969. *Teploenergetika*, 16, 2, 94–95, 1969. *Therm. Eng. (Engl. Transl.)*, v.16, n.2, 133–134, 1969.
- KIRILLIN, V. A., ULYBIN, S. A., ZHERDEV, E. P. Experimental investigation of carbon dioxide density at temperatures from 50 °C to 200 °C and pressures to 500 bar. *Proceedings of the 1st International Conference on Calorimetry and Thermodynamics*, Warsaw, 641– 647, 1969.
- KIRILLIN, V. A.; ULYBIN, S. A.; ZHERDEV, E. P. CO₂ density on 35, 30, 20, and 10 isotherms at pressures up to 500 bar. *Teploenergetika*, v.16, n.6, 92–93, 1969. *Therm. Eng. (Engl. Transl.)*, v.16, n.6, 137–139, 1969.
- KIRILLOV, P. L. Heat and mass transfer at supercritical parameters (The short review of researches in Russia. Theory and experiments) in Proceedings of the First International Symposium on Supercritical Water-Cooled Reactor Design (SCR-2000). Paper No. 105, 6–8, November, 2000.
- KLIMECK, J., KLEINRAHM, R., WAGNER, W. Measurements of the (p, r, T) relation of methane and carbon dioxide in the temperature range 240K to 520K at pressures up to 30MPa using a new accurate single-sinker densimeter. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v.33, 251–267, 2001.
- KNAPP, H., DORING, R., OELLRICH, L., PLOCKER, U., PRAUSNITZ, J. M. Vapor–liquid equilibria for mixtures of low boiling substances. Chemistry data series. vol. VI. Frankfurt: DECHEMA; 1982.
- KSIBI, H., MOUSSA, A. B. Numerical Implementation of the Altunin and Gadetskii EOS at the Critical Region of Pure Carbon Dioxide. *Inter. Journal of Thermal Sciences* 44, 2008.
- LACERDA, R., EMBIRUÇU, M., COSTA, G. Equação de estado. Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2000.
- LAGO, S., GIULIANO ALBO, P., MADONNA RIPA, D. Speed of sound measurements in *n*-Nonane at temperatures between 293.15 and 393.15 K and pressures up to 100 MPa. SEVENTEENTH EUROPEAN CONFERENCE ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES, 2005, Slovakia. 2005.

LAMB, J. in *Physical Acoustics*, edited by W. P. Mason _Academic, New York, Chap. 4, p. 203, 1965.

LANZER, T. *Utilização de modelo termodinâmico preditivo para a obtenção de propriedades físico-químicas da gasolina*. Dissertação (mestrado)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

LEE, B. I., KESLER, M. G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *AIChE J.*, v.21, n.3, 510-527, 1975.

LI, H., JI, X., YAN, J. A new modification on RK EOS for gaseous CO₂ and gaseous mixtures of CO₂ and H₂O. *Int. J. Energy Res.*, v.30, 135–148, 2006.

LI, X.; HASHIMOTO, K.; TOMINAGA, Y.; TANAHASHI, M., MIYAUCHI, T. Numerical study of head transfer mechanism in turbulent supercritical CO₂ Channel Flow. *Journal of thermal science and technology*, v.3, n^o1, 112-123, 2008. .

LILEY, P. E. Thermodynamic Data for Carbon Dioxide at High Pressure and Temperature. *Journal of Chemical and Engineering*, v.4, n^o 3, 238-241, July, 1956.

LIMA, J. L. A., NOGUEIRA NETO, M. S., SACAMANO, J. B., FUSCO, J. P. A. Containers Criogênicos para transporte de Cargas. WORKSHOP INTERNACIONAL ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2005, São Paulo: Universidade Paulista-UNIP, 2005.

LIU, L. Compression and phase behavior of solid CO₂ to half a mega bar. *Earth Planet, Sci Lett* 71, 104-110, 1984.

LOTZ, M., BRENT, A.C. A review of carbon dioxide capture and sequestration and the Kyoto Protocol's clean development mechanism and prospects for Southern Africa. *Journal of Energy in Southern Africa*, v.19, n^o.1, 13-24, 2008.

MALISKA, C. R. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional. Fundamentos*, 2^a edição, LTC Editora, 2004.

MATHIAS, P. M., COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, p. 91-108, 1983.

MATIN, N. S., BEHZAD, H. Calculation of the Joule–Thomson inversion curves from cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v.175, 273–284, 2000.

MEYER, J. J., MOZURKEWICH, G., GREENFIELD, M. L., SCHNEIDER, W. F., ZIETLOW, D. C. Simulated performance and cofluid dependence of a CO₂-cofluid refrigeration cycle with wet compression. *International Journal of Refrigeration*, v.25, 1123–1136, 2002.

MCPHERSON, B., WEON SHIK HANB., BARRET, S. Two equations of state assembled for basic analysis of multiphase CO₂ flow and in deep sedimentary basin condition. *Computers & Geosciences* v.34, 427–444, 2008.

- MEYER, J. J., MOZURKEWICH, G., GREENFIELD, M. L., SCHNEIDER, W. F., ZIETLOW, D. C. Simulated performance and cofluid dependence of a CO₂-cofluid refrigeration cycle with wet compression”, *International Journal of Refrigeration*. 25, 1123–1136, 2002.
- MELHEM, G., SAINI, R., GOODWIN, B. A modified Peng-Robinson equation state. *Fluid Phase Equilibrium*, v.47,189-37, 1989.
- MONTEIRO, A. R. Extração de óleo essencial/oleoresina de gengibre (*Zingiberofficinale* Roscoe) com CO₂ supercrítico: avaliação do pré-tratamento e das variáveis de processo. Tese de Doutorado–Departamento de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1999.
- MORKOVIN, M. V. Effects of compressibility on turbulent flows in *Mechanique de la Turbulence*, edited by A. Favre (Centre National de la Recherche Scientific, Paris, France, pp. 367–380, 1961.
- MORE, J. J., GARBOW, B. S., HILLSTROM, K. E. User guide for MINPACK-1 Technical Report ANL-80-74. 1980. Argonne National Laboratory. 1980.
- POWELL, M. J. D. A hybrid method for nonlinear algebraic equations *Numerical Methods for Nonlinear, Algebraic Equations* (ed. P. Rabinowitz) Gordon and Breach. 1970.
- MUSTAFA, G. S.; SOUZA, A. O. A. B. de; ROCHA, P. S. de M. V. *Utilização de emissões industriais gasosas para rejuvenescimento de campos maduros de petróleo*. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 8, n. 4, p. 209-212, 2003.
- NELLIS, W. J., MITCHELL, A. C., REE, F. H., ROSS, M., HOLMES, N. C., TRAINOR, R. J., ERSKINE, D. J. Equation of state of shock-compressed liquids: carbon dioxide and air. *J. Chem. Phys*, 95, 5268-5272, 1991.
- NASRIFAR, Kh., BOLLAND, O. Square-well potential and a new a function for the Soave–Redlich–Kwong equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*,v.43, 6901–9, 2004.
- NASRIFAR Kh. Comparative study of eleven equations of state in predicting the thermodynamic properties of hydrogen. *International Journal of hydrogen energy*, v.35, 3802-3811, 2010.
- NEWTON, R. C.; SHARP, W. E. Stability of forsterite + CO₂ and its bearing on the role of CO₂ in the mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 26, 239-244, 1975.
- NOWAK, P., TIELKES, T., KLEINRAHM, R., WAGNER, W. Supplementary measurements of the (*p*, ρ , *T*) relation of carbon dioxide in the homogeneous region at *T*=313 K and on the coexistence curve at *T*=304 K. *J. Chem. Thermodynamics*, v.29, 885-889, 1997.
- OLINGER, B. The compression of solid CO₂ at 296 K to 10 GPa. *J. Chem. Phys*, v.77, 6255 6258, 1982.

- PASSOS, G. D. *Injeção de dióxido de carbono (CO₂) como método de recuperação terciária de petróleo em campos maduros: uma abordagem sob a ótica da ecologia industrial*. 2002. Monografia–Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2002.
- PENG, D. Y., ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* v.15, 59-64, 1976.
- PERRY, R. H., GREEN, D.W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7th Edition, McGraw-Hill, New York, 2–134, 1997.
- PETUKHOV, B. S., POLYAKOV, A. F. Heat Transfer in Turbulent Mixed Convection, edited by B. E. Launder, Hemisphere, New York, 1988.
- PENELOUX, A., RAUZY, E., FREZE, R. A Consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equil.*, v.8, n.1, 7-23, 1982.
- PIMENTA, M. T. B., Utilização de fluido no estado sub/supercrítico na polpação de *Eucalyptus grandis* E *Pinus taeda*. Tese (Doutorado)-Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005
- PITAEVSKAYA, L. L., BILEVICH, A. V. Velocity of sound in argon and in Helium-Argon and Nitrogen, Carbon Dioxide gas mixtures at high pressures. *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 47, 126, 1973.
- PITANGA, A. Propriedades físicas do CO₂, 2011. Disponível em: <<http://albertopitanga.blogspot.com.br/2008/11/propriedades-fsicas-do-co2.html>>. Acesso em: 20/012/2011.
- PITZER, K. S., CURL, R. F. JOINT CONFERENCE ON THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF FLUIDS, Inst. Chem. Eng., London, 50, 265, 1958.
- PITZER, K., STERNER, S. Equations of state valid continuously from zero to extreme pressures for H₂O and CO₂. *J. Chem. Phys.* v.101, 3111, 1994.
- PITZER, K. S.; SCHREIBER, D. R. Improving equation-of-state accuracy in the critical region: Equations for carbon dioxide and neopentane as examples. *Fluid Phase Equilibrium*, 41, 1-17, 1988.
- PLATZER, B. *Eine Generalisierung der Zustandsgleichung von Bender zur Berechnung von Stoffeigenschaften unpolarer und polarer Fluide und deren Gemische*. Dissertação (mestrado)-Univ. Kaiserslautern, 1990.
- POLT, A. *Zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften reiner Fluide mit Erweiterten BWR-Gleichungen*. Dissertação (mestrado)- Univ. Kaiserslautern, 1987.
- PRESS, W., TEUKOLSKY, S., VETTERLING, W., FLANNERY, B. *Numerical Recipes*. Third Edition, The Art of Scientific Computing, 2007.
- PRICE, D. Thermodynamic Functions of Carbon Dioxide. Enthalpy, Entropy, and Isobaric Heat Capacity at 100 to 1000° and 50 to 1400 Bars. *Ind. and Eng. Chem.*, v.47, n^o8, 1649-1652, August, 1955.

PRICE, D. Thermodynamic Functions of Carbon Dioxide. Joule-Thomson Coefficient, Isochoric Heat Capacity, and Isentropic Behavior at 100° to 1000°C. and 50 to 1400 Bars. *Ind. and Eng. Chem.*, v.1, n^o1, 83-86, 1956.

QUAGLIANO, J. V., VALLARINO, L. M. *Química*. Editora Guanabara, terceira edição, Rio de Janeiro, 1979.

RAUZY, E. Les Methodes Simples de Calcul des Equilibres Liquide Vapeur sous Pression. Theses d'état, University of Aix-Marseille II, 1982.

RAVAGNANI, A. T. F. da S. G. *Modelagem técnico-econômico de seqüestro de CO2 considerando injeção em campos maduros*. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

REAMER, H. H., OLDS, R. H., LACEY, W. N. Phase Equilibrium in Hydrocarbon Systems. Methane–Carbon Dioxide System in the Gaseous Region. *Ind. Eng. Chem.*, v.36, n.1, 88–90, 1944.

REDLICH, O., KWONG, J. N. S. *Chem. Rev.*, v. 44, p. 233, 1949 *apud* SADUS, J., WEI, Y. S. Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria. *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, 2000.

REDLICH, O., KWONG, J. N. S. On thermodynamics of solution. V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, v.44, p.233, 1949.

REID, R.C., PRAUSNITZ, J. M., POLING B. E. The properties of gases and Liquids. McGraw-Hill Book co, 4^o ed., New York, 1988.

REID R. C., SHERWOOD, T. K. *The properties of gases and liquids*, 3rd ed., New York: McGraw Hill Company, 1977.

REIS, J. C. R., RIBEIRO, N., AGUIAR-RICARDO, A. Can the Speed of Sound Be Used for Detecting Critical States of Fluid Mixtures?. *J. Phys. Chem.*, B. 110, 478-484, 2006.

RODRIGUES, J. E.; ARAÚJO, M. E., MACHADO, N. T. Phase Equilibrium of Brazil Nut (*Bertholletia Excelsa*) Oil in Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.34, 223-229, 2005.

RODRIGUES, D. L. V. Material didático do CICOPs-Curso 6: ENGA05-Seleção e Dimensionamento de válvula de Controle. Disponível em: <<http://www.teclim.ufba.br/moodle/>> . Acesso em: 02/12/2011.

ROEBUCK, J. R., MURRELL, T. A., MILLER, E. E. The Joule-Thomson effect carbon dioxide. *Contribution from physics laboratory*, University of Wisconsin, v. 64, 400-411, 1942.

SALEMI, L. C. Análise da Estabilidade Linear da Camada de Mistura Compressível Binária. Dissertação(mestrado)-Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, São José dos Campos, 2007.

SANDLER, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3ª Edição, John Wiley & Sons, 1999.

SASAKI, K., FUJII, T., NIIBORI, Y., TAKATOSHI ITO., HASHIDA, T. Numerical simulation of supercritical CO₂ injection into subsurface rock masses. *Energy Conversion and Management*, v. 49, 54–61, 2008.

SASS, A., DODGE, B. F., BRETTON, R. H. Compressibility of gas mixtures. Carbon dioxide-ethylene system. *J. Chem. Eng.*, v.12, n.2, 168–176, 1967.

SCHOTT, G. L. Shock-compressed carbon dioxide: liquid measurements and comparisons with selected models *High Pressure*. v.6, 187, 1991.

SENGERS J. V., KAYER, R. F., PETERS, C. J., WHITE, Jr. H. J. *Equations of State for fluids and fluid mixtures*. Part I, Vol. V, IUPAC, Elsevier, Amsterdam, 2000.

SHERWOOD, T. K. Velocity of Sound in Compressed Gases. *Journal of Chemical and Engineering*, v.7, n^o1, 47-50, 1962.

SHIMIZU, T. K., SASAKI, S. Table of contents for *Phys. Rev. B*, v.47, n^o1, 11567, 1993.

SHMONOV, V. M., SHMULOVICK, K. I. Molal volumes and equation of state of CO₂ at temperatures fi'om 100 °C to 1000 °C and pressures from 2000 to 10,000 bars. *Doklady Akad Nauk, Earth Sci Sect*, 217, 206-209, 1974.

SHIVONEN, M.; JARVENPAA, E.; HIETANIEMI, V.; HUOPALAHTI, R. Advances in Supercritical Carbon Dioxide Technologies. *Trends in Food Science & Technology*, v.10, 217-222, 1999.

SILVIA, D. C. M. N. Determinação experimental de parâmetros de processos na extração supercrítica de óleo essencial de carqueja (*Baccharis trimera* Less). Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SIMMROCK, K. H., JANOWSKY, R., OHNSORGE, A. 1986. Critical data of Pure Substances, DECHEMA, *Chemistry Data Series II*, 1986.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5ª Edição, LTC, 2000.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. Tradução QUEIROZ, E. M. *Introdução á Termodinâmica da Engenharia Química*. 7ed., Rio de Janeiro, LTC, 2007.

SOAVE, G. Improvement of van der Walls equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, v.31, 203-207, 1972.

SOAVE, G. Improvement of van der Walls equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, v.39, 357, 1984.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, v.27, p. 1197, 1972.

- SOUZA, A. P., SANTOS, J. P. L. S., CABRAL, F. A., SILVA, G. F. Modelagem termodinâmica na extração de ω -3 com o CO₂ supercrítico. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.4, n.2, 135-140, 2002.
- SPAN, R., WAGNER, W. A. New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem.* v.25 n^o.6, 1509-1596, 1996.
- SPAN, R., Multiparameter Equations of State-An Accurate Source of Thermodynamic Property Data, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 367, 2000.
- STERNER, S. M., PITZER, K. S., An equation of state for carbon dioxide valid from zero to extreme pressures. *Contrib Mineral Petrol*, v.117, 362-374, 1994.
- STREETER, S., LYLE, V. *Mecânica dos Fluidos*, Editora Mc Graw-Hill, Brasil, LTDA, 1975.
- STERNER, S. M.; BODNAR, R. J. Synthetic fluid inclusions. X: experimental determination of P-V-T-X properties in the CO₂- H₂O system to 6 kb and 700 °C. *Am J Sci*, 291, 154, 1991.
- SUN, L., ELY, J. F. Universal equation of state for engineering application: algorithm and application to non-polar and polar fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 222-223, 107-118, 2004.
- THOMAS, J. A., TRIGGIA, A. A., CORREIA, C. A., MACHADO, J. C. V., PAULA, J., PITOMBO, N. E. S., ROSSI, N. C. M., GOVEIA, P. C. V. M., CARVALHO, R. S., BARRAGAN, R. V. Fundamentos da engenharia do petróleo, segunda edição, 2001.
- TRUSLER, J. Equation of state for Gaseous Propane Determined from the Speed of Sound. *International Journal of Thermolgo,sics.* v.18, n^o 3, 635-654, 1997.
- TSIKLIS, D. S., LINSHITS, L. R., TSIMMERMAN, S. S. Measurement and calculation of the molar volume and thermodynamic properties of carbon dioxide at high pressures and temperatures. *Proc. 1st Intern. Conf Calorimetry and Thermodynamics*, Warsaw, 649-658, 1969.
- VAN DER WAALS JD. Doctoral Dissertation, Leiden, 1873.
- VUKALOVICH, M. P., ALTUNIN, V. V. Thermophysical Properties of Carbon Dioxide. *Teploenergetika*, v.6, n.11, 58-65, 1968.
- WHITING, W. B., ACKERBERG, R. C. Prediction of acoustic velocities in nonideal gaseous mixtures. *AIChE Journal*, 24, n^o2, 341-343, 1978.
- WISNIAK, J., AVRAHAM. Possibility of Synergism in the Joule-Thomson Effect. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.35, n.3, 844-850, 1996.
- ZHOU, L., ZHOU, Y. Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage. *J. Int Hydrogen Energy*,v.26, 597-601, 2001.

**Apêndice A - Método de Resolução de
Equação Cúbica de Estado: Método de
Halley**

A.1 Introdução

Equações cúbicas de estado podem ser convenientemente resolvidas por métodos analíticos ou numéricos. O comportamento matemático de uma equação de estado para sistemas multicomponentes é o mesmo que para um componente puro. Logo, para um melhor entendimento do procedimento utilizado na solução das equações cúbicas de estado Soave-Redlich-Kwong, SRK (SOAVE, 1972), e Peng-Robinson, PR (PENG e ROBINSON, 1976), fez-se uma breve revisão delas, que foram as equações utilizadas no algoritmo de determinação das raízes de equações cúbicas de estado. Neste procedimento utilizou-se o método de Halley (PRESS *et al.*, 2007). Este método pode ser utilizado sempre que a segunda derivada de uma equação não-linear possa ser obtida analiticamente. O método de Halley (PRESS *et al.*, 2007) é proveniente do polinômio de Taylor truncado no terceiro termo. A escolha deste método favorece a obtenção de uma solução com um menor erro de truncamento do que aquele que seria obtido caso fosse utilizado o método de Newton-Raphson, que é truncado no segundo termo.

A.2 Determinação dos Parâmetros da Equação de Estado Cúbica

Para a determinação das raízes das equações de estado cúbicas (EDE) foi utilizado no algoritmo (linguagem de programação Fortran 90) a equação com a forma funcional polinomial dada por:

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0, \tag{A.1}$$

onde Z é a raiz da EDE (fator de compressibilidade), e α , β e γ são parâmetros específicos de cada equação.

O procedimento utilizado para obtenção do polinômio para as EDE está detalhado a seguir.

- Equação de Estado Cúbica SRK

A equação cúbica de estado SRK é dada por (SANDLER, 1999; SMITH e VAN NESS, 2007; DECHEMA, 1986):

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a_c \cdot \alpha(T)}{v \cdot (v + b)}, \quad \text{A.2}$$

onde T é a temperatura, v é o volume molar, R é a constante universal dos gases, o parâmetro a_c é um termo de atração da equação de estado no estado crítico, b é o termo de repulsão e $\alpha(T)$ é uma dependência funcional da temperatura (DECHEMA, 1986).

O fator de compressibilidade Z é dado por:

$$Z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T}, \quad \text{A.3}$$

Deste modo, multiplicando todos os termos da Eq. A.2 por $v/R \cdot T$ obtém-se a equação de estado SRK em termos do fator de compressibilidade:

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a_c \cdot \alpha(T)}{R \cdot T \cdot (v + b)}, \quad \text{A.4}$$

Sabendo-se que este trabalho tem a pretensão de determinar uma equação polinomial explícita apenas em termos de Z , substituindo na Eq. A.4 $v = \frac{Z \cdot R \cdot T}{p}$ [Eq.

A.3] e reagrupando os termos, a equação de estado SRK será dada por:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0, \quad \text{A.5}$$

onde os parâmetros A e B da Eq. A.5 são dados por:

$$A = \frac{a \cdot p}{(R \cdot T)^2}, \quad \text{A.6}$$

$$B = \frac{b \cdot p}{R \cdot T}, \quad \text{A.7}$$

onde os parâmetros α , β e γ da Eq. A.1 para a equação de estado cúbica SRK são dados por:

$$\alpha = -1, \quad \text{A.8}$$

$$\beta = A - B - B^2, \quad \text{A.9}$$

$$\gamma = -A \cdot B, \quad \text{A.10}$$

- Equação de Estado Cúbica Peng-Robinson

A equação cúbica de estado PR é dada por (SANDLER, 1999 SMITH e VAN NESS, 2007; DECHEMA, 1986):

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a_c \cdot \alpha(T)}{v \cdot (v + b) + b \cdot (v - b)}, \quad \text{A.11}$$

Analogamente, multiplicando todos os termos da Eq. A.11 por $v/R \cdot T$ obtém-se a equação de estado PR em termos do fator de compressibilidade:

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a_c \cdot \alpha(T) \cdot v}{R \cdot T \cdot [v \cdot (v + b) + b \cdot (v - b)]} \quad \text{A.12}$$

Para determinar a equação polinomial explícita em termos de Z , substitui-se na Eq. A.12 $v = \frac{Z \cdot R \cdot T}{p}$ (Eq. A.3) e depois de reagrupar os termos, obtém-se a equação de estado PR dada por:

$$Z^3 + (B - 1) \cdot Z^2 + (A - 3 \cdot B^2 - 2 \cdot B)Z + (-AB + B^2 + B^3) = 0, \quad \text{A.13}$$

onde os parâmetros A e B da Eq. A.13 estão definidos na Eq. A.6 e na Eq. A.7, respectivamente.

Os parâmetros α , β e γ da Eq. A.1 para a equação cúbica de estado PR são dados por:

$$\alpha = -1 + B, \quad \text{A.14}$$

$$\beta = A - 3 \cdot B^2 - 2 \cdot B, \quad \text{A.15}$$

$$\gamma = -A \cdot B + B^2 + B^3, \quad \text{A.16}$$

A Tabela A.1 resume os parâmetros específicos de cada equação cúbica de estado utilizada neste trabalho.

Tabela A.1 - Parâmetros específicos das EDE's cúbicas (SANDLER, 1999)

Parâmetros das Equações de Estado		
Parâmetros	SRK	PR
α	-1	$-1 + B$
β	$A - B - B^2$	$A - 3 \cdot B^2 - 2 \cdot B$
γ	$-A \cdot B$	$-A \cdot B + B^2 + B^3$
Z	$\frac{p \cdot v}{R \cdot T}$	$\frac{p \cdot v}{R \cdot T}$
A	$\frac{a \cdot p}{(R \cdot T)^2}$	$\frac{a \cdot p}{(R \cdot T)^2}$
B	$\frac{b \cdot p}{R \cdot T}$	$\frac{b \cdot p}{R \cdot T}$

A. 3 Seleção das Raízes da Equação de Estado Cúbica

A uma temperatura acima da temperatura crítica, a equação cúbica de estado fornecerá apenas uma raiz para o volume molar, ou para o fator de compressibilidade, a uma dada pressão. Em temperaturas inferiores à crítica, três raízes para o volume molar, ou para o fator de compressibilidade, podem ser obtidas em qualquer pressão.

Quando a equação de estado escrita em termos do fator de compressibilidade, ou do volume molar, tem três raízes, a raiz intermediária é ignorada e os valores inferior e superior do fator de compressibilidade, ou do volume molar, são atribuídos às fases líquida e vapor, respectivamente.

Para resolução das raízes de uma equação cúbica de estado o problema é determinar o valor de x que satisfaça a equação:

$$f(x) = 0, \quad \text{A.17}$$

Todos os métodos numéricos necessitam de uma estimativa inicial da raiz, tão perto quanto possível do valor correto, especialmente quando há mais de uma raiz.

No método de Halley (PRESS *et al.*, 2007), a partir do valor de uma estimativa x_0 da raiz, um valor aperfeiçoado é obtido da seguinte forma:

$$x = x_0 - \Delta x, \tag{A.18}$$

onde:

$$\Delta x = \frac{f(x_0)}{f'(x_0) - \frac{f(x_0) \cdot f''(x_0)}{2 \cdot f'(x_0)}}, \tag{A.19}$$

onde $f'(x_0)$ e $f''(x_0)$ são a primeira e a segunda derivadas, respectivamente.

Para a solução da raiz, a equação cúbica de estado será escrita, genericamente como:

$$f(Z) = Z^3 - x_2 \cdot Z^2 + x_1 \cdot Z - x_0 = 0, \tag{A.20_1}$$

Para a Eq. A.20, a primeira e segunda derivadas podem ser escritas como:

$$f'(Z) = df1 = Z \cdot (3 \cdot Z - 2 \cdot x_2) + x_1, \tag{A.21}$$

$$f''(Z) = 2 \cdot (df2) = 2 \cdot (3 \cdot Z - x_2), \tag{A.22}$$

Reagrupando as Eqs. A.22 e A.21, temos:

$$df2 = f''(Z) / 2 = 3 \cdot Z - x_2, \tag{A.23}$$

$$df1 = Z \cdot (df2 - x_2) + x_1, \tag{A.24}$$

$$f(Z) = [(Z - x_2) \cdot Z + x_1] \cdot Z - x_0, \tag{A.25}$$

A solução pode ser rescrita, rearranjando a Equação A.18:

$$Z^{K+1} = Z^K - dZ, \tag{A.26}$$

$$dZ = \frac{f(Z)}{f'(Z)} \cdot \left\{ 1 + \frac{f(Z) \cdot f''(Z)}{[f'(Z)]^2 - f(Z) \cdot f''(Z)} \right\}, \quad \text{A.271}$$

onde:

$$f''(Z) = \frac{f''(Z)}{2} = df'', \quad \text{A.28}$$

O termo $f(Z) \cdot f''(Z)$ é muito menor do que $[f'(Z)]^2$, e por esta razão é possível simplificar a Eq. A.27:

$$dZ = \frac{f(Z)}{f'(Z)} \cdot \left\{ 1 + \frac{f(Z) \cdot f''(Z)}{[f'(Z)]^2} \right\}, \quad \text{A.292}$$

Com este procedimento iterativo encontra-se a primeira raiz Z_1 da equação de estado cúbica. A segunda raiz é determinada por um processo de deflação, resolvendo a seguinte equação quadrática:

$$Z^2 - Z \cdot (x_2 - Z_1) + [x_1 - Z_1 \cdot (x_2 - Z_1)] = 0, \quad \text{A.303}$$

Pode-se reescrever a Eq. A.14 como:

$$Z^2 + E_1 \cdot Z + E_0 = 0, \quad \text{A.31}$$

onde:

$$E_1 = Z_1 - x_2, \quad \text{A.32}$$

$$E_0 = x_1 + Z_1 \cdot E_1, \quad \text{A.33}$$

O discriminante é dado por:

$$D = E_1 \cdot E_1 - 4 \cdot E_0. \quad \text{A.34}$$

Primeiro calcula-se $D^{0,5}$. A solução de interesse é somente o caso $D^{0,5} \geq 0$. Assim, calcula-se a raiz com:

$$Z_1^* = \frac{|E_1| + \sqrt{E_1 \cdot E_1 - 4 \cdot E_0}}{2}, \quad \text{A.35}$$

Se $E_1 \geq 0$, teremos calculado a raiz de maior valor absoluto com o sinal trocado. Deste modo, a maior raiz será dada por:

$$Z_1^* = -Z_1^*, \quad \text{A.36}$$

A raiz de menor valor absoluto será dada por:

$$Z_1 = \frac{E_0}{Z_1^*}, \quad \text{A.37}$$

A. 4 Conclusões

Neste apêndice foram apresentados os parâmetros específicos das equações cúbicas de estado SRK e PR para a forma polinomial explícita em termos do fator de compressibilidade. Também foi apresentado o método numérico de Halley (PRESS *et al.*, 2007), utilizado para a determinação das raízes das equações cúbicas.

Apêndice B - Expressões para o Cálculo da Temperatura de Estrangulamento

B.1 Introdução

Apesar da existência na literatura de uma expressão para o cálculo do coeficiente Joule-Thomson, nesta dissertação foi utilizada a propriedade residual do fluido ao estudar a temperatura final de estrangulamento após a sua passagem por uma obstrução. Para um bom entendimento das estratégias matemáticas utilizadas no cálculo da temperatura final de estrangulamento do fluido, as deduções utilizadas no Capítulo III será detalhada aqui.

B.2 Dedução da Expressão da Temperatura Final de Estrangulamento do Fluido

Em geral, a entalpia de uma substância simples pode ser expressa como uma função de duas outras variáveis independentes quaisquer. A entalpia é, por exemplo, uma função da temperatura e da pressão $h=h(T, p)$. Esta escolha é útil para desenvolver uma relação para determinar o coeficiente Joule-Thomson. A equação diferencial total para a entalpia em função da temperatura e da pressão é definida por:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \cdot dp, \quad \text{B.1}$$

onde a temperatura (T) e a pressão (p) são as variáveis independentes e a entalpia (h) é a variável dependente.

Por definição, a taxa de variação da entalpia com a temperatura à pressão constante $\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$ é o calor específico isobárico. A expressão é dada por:

$$\left(\frac{dh}{dT} \right)_p = Cp, \quad \text{B.2}$$

onde Cp é o calor específico isobárico.

O Cp é o acréscimo de entalpia necessário para aumentar de um grau a temperatura da unidade de massa do CO_2 , mantendo constante a sua pressão. Para um gás perfeito a entalpia depende somente da temperatura, pois $h = U + p/\rho$. Para um gás

perfeito e energia interna (U) é somente função da temperatura. Da relação geral dos gases ideais obtém-se que p/ρ é igual a RT .

A relação fundamental entre propriedades que permitirá encontrar o termo $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T$ da Eq. B.1 será dada por meio da equação diferencial fundamental para a entalpia, dada por:

$$dh = T \cdot ds + v \cdot dp, \quad \text{B.3}$$

onde s a entropia e v o volume molar.

Desta forma, diferenciando a Eq. B.3 em relação a p , mantendo a temperatura constante, obtém-se a taxa de variação da entalpia com a pressão a temperatura constante $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T$, definida por:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v, \quad \text{B.4}$$

A relação de Maxwell que permite a derivação de uma equação diferencial relacionando os coeficientes p e T é descrita por:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad \text{B.5}$$

Substituindo a relação de Maxwell representada pela Eq. B.5 na Eq. B.4, o termo $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T$ será dado por:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad \text{B.6}$$

Substituindo a Eq. B.2 e a Eq. B.6 na Eq. B.1, a diferença na entalpia entre dois estados de equilíbrio é finalmente definida por:

$$dh = C_p \cdot dT + \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \cdot dp, \quad \text{B.7}$$

Diferenciando a Eq. B.7 em relação p a entalpia constante e reagrupando, chega-se à expressão do coeficiente de Joule-Thomson:

$$0 = C_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h + v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad \text{B.8}$$

$$C_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v, \quad \text{B.9}$$

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{1}{C_p} \cdot \left[T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right], \quad \text{B.10}$$

onde μ_{JT} é o coeficiente Joule-Thomson.

Por meio da Eq. B.10, o coeficiente Joule-Thomson pode ser calculado a partir do conhecimento das relações PVT de fluidos e do calor específico a pressão constante para um dado estado. A Eq. B.10 também pode ser escrita em função do fator de compressibilidade (Z), uma vez que muitas equações de estado são escritas em termos do fator de compressibilidade. Para tanto, basta substituir o termo $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ desta equação.

A partir da equação geral dos gases ideais obtém-se a taxa de variação do volume molar com a temperatura a pressão constante:

$$v = \frac{Z \cdot R \cdot T}{p}, \quad \text{B.11}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{Z \cdot R}{p} + \frac{R \cdot T}{p} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p, \quad \text{B.12}$$

$$T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{Z \cdot R \cdot T}{p} + \frac{R \cdot T^2}{p} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p, \quad \text{B.13}$$

Substituindo a Eq. B.13 na Eq. B.10, o coeficiente Joule-Thomson em termos do

fator de compressibilidade é definido por:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \cdot \left[\frac{Z \cdot R \cdot T}{p} + \frac{R \cdot T^2}{p} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p - \frac{Z \cdot R \cdot T}{p} \right], \quad \text{B.14}$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \cdot \left[\frac{R \cdot T^2}{p} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \right], \quad \text{B.15}$$

onde R é a constante universal dos gases e Z é o fator de compressibilidade.

B.3 Cálculo da Temperatura Final de Estrangulamento

Utilizando Propriedade Residual

A propriedade residual é determinada pela diferença entre os valores das propriedades do gás nos estados ideal e real na mesma temperatura e pressão. Genericamente uma propriedade residual é definida por:

$$\Delta M' = M^{id} - M^{re}, \quad \text{B.16}$$

onde $\Delta M'$ é a expressão utilizada para a propriedade residual, M^{id} é a propriedade do gás no estado ideal e M^{re} é a propriedade do gás no estado real, nas mesmas temperatura e pressão.

Desta forma, a expressão que determina a variação de entalpia total do gás é definida por:

$$\Delta h = h_1^{id} - h_1 + h_2^{id} - h_1^{id} + h_2 - h_2^{id}, \quad \text{B.17}$$

$$\Delta h = (\Delta h')_{T_1, p_1} + C_p^{id} \cdot (T_2 - T_1) - (\Delta h')_{T_2, p_2}, \quad \text{B.18}$$

onde Δh é a variação de entalpia do gás, $\Delta h'$ é a entalpia residual, C_p é o calor específico isobárico ideal, T_2 é a temperatura de saída após passar por um dispositivo de estrangulamento, T_1 é a temperatura de entrada no dispositivo de estrangulamento, p_2 é a queda de pressão de estrangulamento e p_1 é a pressão inicial de estrangulamento. Vale

ressaltar que o sinal negativo no terceiro termo da expressão é dado pelo caminho contrário do fluido.

Como dito anteriormente, a variação da temperatura que resulta da expansão livre de um gás real num processo contínuo determina-se mediante o princípio de que tal processo ocorre a entalpia constante, $H_2=H_1$ (HOUGEN, 1973). Deste modo, a Eq. B.18 será dada por:

$$\left(\Delta h'\right)_{T_1,p_1} + Cp^{id} \cdot (T_2 - T_1) - \left(\Delta h'\right)_{T_2,p_2} = 0, \quad \text{B.19}$$

A expressão para determinar a entalpia residual utilizando as equações cúbicas de estado com a forma funcional do tipo $f=f(T, v)$ é dada por (SMITH e VAN NESS, 2007):

$$\Delta h' = -R \cdot T^2 \cdot \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v \cdot \frac{dv}{v} + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.20}$$

Analogamente, a expressão para determinar a entalpia residual utilizando equações de estado multiparamétricas com a forma $f=f(T, \rho)$ é dada por (SMITH e VAN NESS, 2007):

$$\Delta h' = R \cdot T^2 \cdot \int_0^{\rho} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{d\rho}{\rho} + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.21}$$

Como dito anteriormente, o procedimento usualmente utilizado para saber se ocorreu aquecimento ou resfriamento em uma expansão Joule-Thomson é determinar a temperatura final de estrangulamento T_2 correspondente a uma redução na pressão p_2 . Isolando a temperatura T_2 na Eq. B.19 obtém-se a estimativa da temperatura final de estrangulamento:

$$T_2 = T_1 - \frac{\left(\Delta h'\right)_{T_1,p_1}}{Cp^{id}}, \quad \text{B.22}$$

Para determinar a entalpia residual para uma equação de estado é necessário que a mesma esteja explícita em termos do fator de compressibilidade. No Capítulo II foram investigadas as equações de estado SRK, Peng-Robinson, Sterner-Pitzer, Huang e BMG e apresentadas expressões para obtenção destas equações de estado em termos do fator de compressibilidade. A seguir serão apresentadas as expressões para o cálculo da temperatura final de estrangulamento, da temperatura de inversão e da curva de inversão para as EDE estudadas nesta dissertação.

- Equação de Estado Cúbica SRK

A equação cúbica de estado SRK é dada por:

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+b) \cdot R \cdot T}, \quad \text{B.23}$$

Para determinar a expressão da entalpia residual para a equação de estado SRK é necessário obter a derivada da equação em função da temperatura a volume molar constante:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v = \frac{-1}{R \cdot (v+b)} \cdot \left[\frac{\frac{da}{dT} \cdot T - a(T)}{T^2} \right], \quad \text{B.24}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v = \frac{-1}{T} \cdot \frac{1}{R \cdot (v+b)} \cdot \frac{da}{dT} + \frac{a(T)}{R \cdot T^2 \cdot (v+b)}, \quad \text{B.25}$$

onde $a(T)$ o termo de atração em função da temperatura, b o co- volume e $\frac{da}{dT}$ a derivada do termo de atração com a temperatura a volume constante, dada por:

$$\frac{da}{dT} = a_c \cdot \alpha^{0.5} \cdot \left(\frac{-m \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.5}}{T} \right), \quad \text{B.26}$$

onde α é um parâmetro dependente da temperatura, m é uma função do fator acêntrico específico para cada equação de estado cúbica e T_c é a temperatura crítica.

Substituindo a Eq. B.25 na Eq. B.20 obtém-se a expressão da entalpia residual para a equação de estado SRK:

$$\Delta h' = -R \cdot T^2 \cdot \int_{\infty}^v \left(\frac{-1}{R \cdot T \cdot (v+b)} \cdot \frac{da}{dT} + \frac{a(T)}{R \cdot T^2 \cdot (v+b)} \right) \cdot \frac{dv}{v} + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.27}$$

$$\Delta h' = -R \cdot T^2 \cdot \left[\frac{-da}{dT} \cdot \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{\infty}^v \frac{dv}{v \cdot (v+b)} + \frac{a(T)}{R \cdot T^2} \cdot \int_{\infty}^v \frac{dv}{v \cdot (v+b)} \right] + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.28}$$

$$\int \frac{dv}{v \cdot (v+b)} = -\frac{1}{b} \cdot \ln \left(\frac{v+b}{v} \right), \quad \text{B.29}$$

Substituindo a integral definida da Eq. B.29 na Eq. B.28, e reagrupando, a equação da entalpia residual para a equação de estado SRK é dada por:

$$\Delta h' = -R \cdot T^2 \cdot \left[\frac{-da}{dT} \cdot \frac{1}{R \cdot T} \cdot \left(-\frac{1}{b} \cdot \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \right) - \frac{a(T)}{R \cdot T^2} \cdot \frac{1}{b} \cdot \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \right] + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.30}$$

$$\Delta h' = -\frac{da}{dT} \cdot \frac{T}{b} \cdot \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) + \frac{a(T)}{b} \cdot \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.31}$$

$$\Delta h' = \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \cdot \frac{1}{b} \cdot \left[a(T) - T \cdot \frac{da}{dT} \right] + R \cdot T - Z \cdot R \cdot T, \quad \text{B.32}$$

- Equação de Estado Cúbica Peng-Robinson (PR)

A equação de estado cúbica PR é dada por:

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T) \cdot v}{R \cdot T \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]}, \quad \text{B.33}$$

Para determinar a expressão da entalpia residual para a equação de estado PR é necessário obter a derivada da Eq. B.33 em relação à temperatura a volume molar constante:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v = \frac{-v}{R \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]} \left[\frac{da}{dT} \cdot T - a(T) \right], \quad \text{B.34}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v = \frac{-1}{T} \cdot \frac{v}{R \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]} \cdot \frac{da}{dT} + \frac{v \cdot a(T)}{R \cdot T^2 \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]}, \quad \text{B.35}$$

Substituindo a Eq. B.35 na Eq. B.20 obtém-se a expressão da entalpia residual para a equação de estado PR:

$$\Delta h' = -R \cdot T^2 \cdot \int_{\infty}^v \left(\frac{-v}{R \cdot T \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]} \cdot \frac{da}{dT} + \frac{v \cdot a(T)}{R \cdot T^2 \cdot [v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]} \right) \cdot \frac{dv}{v} + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.36}$$

$$\Delta h' = -R \cdot T^2 \cdot \left[\frac{-da}{dT} \cdot \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{\infty}^v \frac{v}{[v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)]} \cdot \frac{dv}{v} + \frac{a(T)}{R \cdot T^2} \cdot \int_{\infty}^v \frac{v}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \cdot \frac{dv}{v} \right] + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.37}$$

$$\int \frac{dv}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} = -\frac{1}{2 \cdot b \cdot \sqrt{2}} \cdot \ln \left(\frac{v+b+b \cdot \sqrt{2}}{v+b-b \cdot \sqrt{2}} \right), \quad \text{B.38}$$

Substituindo a integral definida na Eq. B.38 na Eq. B.37, e reagrupando, a equação da entalpia residual para a equação de estado PR é dada por:

$$\Delta h' = -\frac{da}{dT} \cdot \frac{T}{2 \cdot b \cdot \sqrt{2}} \cdot \ln \left(\frac{v+b+b \cdot \sqrt{2}}{v+b-b \cdot \sqrt{2}} \right) + \frac{a(T)}{2 \cdot b \cdot \sqrt{2}} \cdot \ln \left(\frac{v+b+b \cdot \sqrt{2}}{v+b-b \cdot \sqrt{2}} \right) + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.39}$$

$$\Delta h' = \ln \left(\frac{v+b+b \cdot \sqrt{2}}{v+b-b \cdot \sqrt{2}} \right) \cdot \frac{1}{2 \cdot b \cdot \sqrt{2}} \cdot \left[a(T) - T \cdot \frac{da}{dT} \right] + R \cdot T - Z \cdot R \cdot T, \quad \text{B.40}$$

- Equação de Estado BMG

A EDE BMG é dada por:

$$Z = 1 + \frac{B}{R} \cdot \rho + \frac{C}{R} \cdot \rho^2 + \frac{D}{R} \cdot \rho^3 + \frac{E}{R} \cdot \rho^4 + \frac{F}{R} \cdot \rho^5 + \frac{(G + H \cdot \rho^2) \cdot \rho^2}{R} \cdot e^{(-\rho^2 \cdot a^2 20)}, \quad \text{B.41}$$

onde ρ é a massa específica e os demais parâmetros são:

$$B = a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + \frac{a_4}{T^3} + \frac{a_5}{T^4}, \quad \text{B.42}$$

$$C = a_6 + \frac{a_7}{T} + \frac{a_8}{T^2}, \quad \text{B.43}$$

$$D = a_9 + \frac{a_{10}}{T}, \quad \text{B.44}$$

$$E = a_{11} + \frac{a_{12}}{T}, \quad \text{B.45}$$

$$F = \frac{a_{13}}{T}, \quad \text{B.46}$$

$$G = \frac{a_{14}}{T^3} + \frac{a_{15}}{T^4} + \frac{a_{16}}{T^5}, \quad \text{B.47}$$

$$H = \frac{a_{17}}{T^3} + \frac{a_{18}}{T^4} + \frac{a_{19}}{T^5}. \quad \text{B.48}$$

onde os parâmetros a_i usados por Ghazouani *et al.* (2005) para determinar as constantes acima estão resumidos na Tabela II.6.

Para determinar a expressão da entalpia residual para a EDE BMG é necessário obter a derivada da Eq. B.41 em função da temperatura a ρ constante:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho}{R} + \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^2}{R} + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^3}{R} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^4}{R} + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^5}{R} + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^2}{R} \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^4}{R} \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2), \quad \text{B.49}$$

Substituindo a Eq. B.49 na Eq. B.21 obtém-se a expressão da entalpia residual para a EDE BMG:

$$\Delta h' = R \cdot T^2 \cdot \left[\int_0^\rho \left(\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho}{R} + \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^2}{R} + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^3}{R} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^4}{R} + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\rho \cdot \frac{\rho^5}{R} + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_\rho + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho^2 \right) \cdot \frac{\rho^2 \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2)}{R} \right] \cdot \frac{d\rho}{\rho} + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.50}$$

onde os demais parâmetros são específicos da EDE BMG.

Para a EDE BMG tem-se:

$$\int_0^{\rho} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{d\rho}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \left(\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho + \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^2}{2} + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^3}{3} + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^4}{4} + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^5}{5} \right) + \left(\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\rho} + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot a_{20}^2 - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho^2 \cdot a_{20}^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\rho} + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot a_{20}^2 \right) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \right), \quad \text{B.51}$$

Substituindo o resultado da integral definida na Eq. B.51 na Eq. B.50, e reagrupando, a equação da entalpia residual para a EDE BMG é dada por:

$$\Delta h' = T^2 \cdot \left[\left(\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho + \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^2}{2} + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^3}{3} + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^4}{4} + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^5}{5} \right) + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\rho} + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot a_{20}^2 - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \rho^2 \cdot a_{20}^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\rho} + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot a_{20}^2 \right) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \right] + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.52}$$

onde as derivadas dos parâmetros são dados por:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\rho} = \frac{-a_2}{T^2} - \frac{2 \cdot a_3}{T^3} - \frac{3 \cdot a_4}{T^4} - \frac{4 \cdot a_5}{T^5}, \quad \text{B.53}$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\rho} = \frac{-a_7}{T^2} - \frac{2 \cdot a_8}{T^3}, \quad \text{B.54}$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{\rho} = \frac{-a_{10}}{T^2}, \quad \text{B.55}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\rho} = \frac{-a_{12}}{T^2}, \quad \text{B.56}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\rho} = \frac{-a_{13}}{T^2}, \quad \text{B.57}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_\rho = -\frac{3 \cdot a_{14}}{T^4} - \frac{4 \cdot a_{15}}{T^5} - \frac{5 \cdot a_{16}}{T^6}, \quad \text{B.58}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_\rho = -\frac{3 \cdot a_{17}}{T^4} - \frac{4 \cdot a_{18}}{T^5} - \frac{5 \cdot a_{19}}{T^6}, \quad \text{B.59}$$

- Equação de Estado Huang

A EDE Huang é dada por:

$$Z = 1 + b_2 \cdot \rho' + b_3 \cdot \rho'^2 + b_4 \cdot \rho'^3 + b_5 \cdot \rho'^4 + b_6 \cdot \rho'^5 + b_7 \cdot \rho'^2 \cdot e^{(-c_{21}\rho'^2)} + b_8 \cdot \rho'^4 \cdot e^{(-c_{21}\rho'^2)} + c_{22} \cdot \rho' \cdot e^{(-c_{27}(\Delta T)^2)} + c_{23} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho} \cdot e^{(-c_{25} \cdot (\Delta \rho)^2 - c_{27} \cdot (\Delta T)^2)} + c_{24} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho} \cdot e^{(-c_{26} \cdot (\Delta \rho)^2 - c_{27} \cdot (\Delta T)^2)}, \quad \text{B.60}$$

onde $\Delta T = 1 - T'$, $\Delta \rho' = 1 - 1/\rho'$, $\rho' = \rho/\rho_C$, e Tr e Pr são temperatura e pressão reduzidas, respectivamente. Os parâmetros b_i são dados por:

$$b_2 = \left(c_1 + \frac{c_2}{T'} + \frac{c_3}{T'^2} + \frac{c_4}{T'^3} + \frac{c_5}{T'^4} + \frac{c_6}{T'^5} \right), \quad \text{B.61}$$

$$b_3 = \left(c_7 + \frac{c_8}{T'} + \frac{c_9}{T'^2} \right), \quad \text{B.62}$$

$$b_4 = \left(c_{10} + \frac{c_{11}}{T'} \right), \quad \text{B.63}$$

$$b_5 = \left(c_{12} + \frac{c_{13}}{T'} \right), \quad \text{B.64}$$

$$b_6 = \left(\frac{c_{14}}{T'} \right), \quad \text{B.65}$$

$$b_7 = \left(\frac{c_{15}}{T'^3} + \frac{c_{16}}{T'^4} + \frac{c_{17}}{T'^5} \right), \quad \text{B.66}$$

$$b_8 = \left(\frac{c_{18}}{T'^3} + \frac{c_{19}}{T'^4} + \frac{c_{20}}{T'^5} \right), \quad \text{B.67}$$

Para determinar a expressão da entalpia residual para a EDE Huang é necessário obter a derivada da Eq. B.60 em relação à temperatura a ρ constante:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho &= \left(\frac{\partial b_2}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho' + \left(\frac{\partial b_3}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^2 + \left(\frac{\partial b_4}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^3 + \left(\frac{\partial b_5}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^4 + \left(\frac{\partial b_6}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^5 + \\ &\left(\frac{\partial b_7}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) + \left(\frac{\partial b_8}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) + C_{22} \cdot \rho' \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{-2}{T_c} + \frac{2 \cdot T}{T_c^2}\right) + \\ &C_{23} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2}\right) + \\ &C_{24} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2}\right), \end{aligned} \quad \text{B.68}$$

Substituindo a Eq. B.68 na Eq. B.21 obtém-se a expressão da entalpia residual para a EDE Huang:

$$\Delta h' = R \cdot T^2 \cdot \int_0^\rho \left[\begin{aligned} &\left(\frac{\partial b_2}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho' + \left(\frac{\partial b_3}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^2 + \left(\frac{\partial b_4}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^3 + \left(\frac{\partial b_5}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^4 + \left(\frac{\partial b_6}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^5 + \\ &\left(\frac{\partial b_7}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) + \left(\frac{\partial b_8}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho'^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) + \\ &C_{22} \cdot \rho' \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{-2}{T_c} + \frac{2 \cdot T}{T_c^2}\right) + \\ &C_{23} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2}\right) + \\ &C_{24} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2}\right) \end{aligned} \right] \cdot \frac{d\rho}{\rho} + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.69}$$

Para a EDE Huang tem-se:

$$\int_0^{\rho} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{d\rho}{\rho} = \left(\begin{aligned} & \left(\frac{\partial b_2}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho}{\rho_c^2} + \left(\frac{\partial b_3}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^2}{2 \cdot \rho_c^2} + \left(\frac{\partial b_4}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^3}{3 \cdot \rho_c^3} + \left(\frac{\partial b_5}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^4}{4 \cdot \rho_c^4} + \\ & \left(\frac{\partial b_6}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^5}{5 \cdot \rho_c^5} + \left(\frac{\partial b_7}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{1}{\rho_c^2} \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{2 \cdot C_{21}} - \frac{\rho_c^2}{2 \cdot C_{21}} \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) \right) + \\ & \left(\frac{\partial b_8}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{1}{\rho_c^4} \cdot \left(\frac{\rho_c^4}{2 \cdot C_{21}^2} - \frac{(C_{21} \cdot \rho_c^2 \cdot \rho^2 + \rho_c^4)}{2 \cdot C_{21}^2} \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) \right) + \\ & C_{22} \cdot \rho^1 \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{-2}{T_c} + \frac{2 \cdot T}{T_c^2} \right) + \\ & C_{23} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) + \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho_c}{\rho} - \frac{C_{25} \cdot \rho_c^2}{\rho^2} - C_{25}}{2 \cdot C_{25}} \right) + \\ & C_{24} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) + \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho_c}{\rho} - \frac{C_{26} \cdot \rho_c^2}{\rho^2} - C_{26}}{2 \cdot C_{26}} \right) \end{aligned} \right), \quad \text{B.70}$$

onde os demais parâmetros são específicos da EDE Huang.

Substituindo o resultado da integral definida na Eq. B.70 na Eq. B.69 e reagrupando, a equação da entalpia residual para a EDE Huang é dada por:

$$\Delta h' = R \cdot T^2 \cdot \left(\begin{aligned} & \left(\frac{\partial b_2}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho}{\rho_c^2} + \left(\frac{\partial b_3}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^2}{2 \cdot \rho_c^2} + \left(\frac{\partial b_4}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^3}{3 \cdot \rho_c^3} + \left(\frac{\partial b_5}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^4}{4 \cdot \rho_c^4} + \\ & \left(\frac{\partial b_6}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{\rho^5}{5 \cdot \rho_c^5} + \left(\frac{\partial b_7}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{1}{\rho_c^2} \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{2 \cdot C_{21}} - \frac{\rho_c^2}{2 \cdot C_{21}} \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) \right) + \\ & \left(\frac{\partial b_8}{\partial T} \right)_{\rho} \cdot \frac{1}{\rho_c^4} \cdot \left(\frac{\rho_c^4}{2 \cdot C_{21}^2} - \frac{(C_{21} \cdot \rho_c^2 \cdot \rho^2 + \rho_c^4)}{2 \cdot C_{21}^2} \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) \right) + \\ & C_{22} \cdot \rho^1 \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{-2}{T_c} + \frac{2 \cdot T}{T_c^2} \right) + \\ & C_{23} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) + \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho_c}{\rho} - \frac{C_{25} \cdot \rho_c^2}{\rho^2} - C_{25}}{2 \cdot C_{25}} \right) + \\ & C_{24} \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) + \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho_c}{\rho} - \frac{C_{26} \cdot \rho_c^2}{\rho^2} - C_{26}}{2 \cdot C_{26}} \right) \end{aligned} \right) +$$

$$R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.71}$$

onde as derivadas dos parâmetros são dadas por:

$$\left(\frac{\partial b_2}{\partial T}\right)_\rho = Tc \cdot \left(-\frac{c_2}{T^2} - \frac{2 \cdot c_3}{T^3} - \frac{3 \cdot c_4}{T^4} - \frac{4 \cdot c_5}{T^5} - \frac{5 \cdot c_6}{T^6}\right), \quad \text{B.72}$$

$$\left(\frac{\partial b_3}{\partial T}\right)_\rho = Tc \cdot \left(-\frac{c_8}{T^2} - \frac{2 \cdot c_9}{T^3}\right), \quad \text{B.73}$$

$$\left(\frac{\partial b_4}{\partial T}\right)_\rho = Tc \cdot \left(-\frac{c_{11}}{T^2}\right), \quad \text{B.74}$$

$$\left(\frac{\partial b_5}{\partial T}\right)_\rho = Tc \cdot \left(-\frac{c_{13}}{T^2}\right), \quad \text{B.75}$$

$$\left(\frac{\partial b_6}{\partial T}\right)_\rho = Tc \cdot \left(-\frac{c_{14}}{T^2}\right), \quad \text{B.76}$$

$$\left(\frac{\partial b_7}{\partial T}\right)_\rho = Tc \cdot \left(-\frac{3 \cdot c_{15}}{T^4} - \frac{4 \cdot c_{16}}{T^5} - \frac{5 \cdot c_{17}}{T^6}\right), \quad \text{B.77}$$

$$\left(\frac{\partial b_8}{\partial T}\right)_\rho = Tc \cdot \left(-\frac{3 \cdot c_{18}}{T^4} - \frac{4 \cdot c_{19}}{T^5} - \frac{5 \cdot c_{20}}{T^6}\right), \quad \text{B.78}$$

- Equação de Estado Sterner-Pitzer, SP

Como mostrado no Capítulo II, a EDE SP é dada por:

$$\frac{p}{R \cdot T} = \rho + a_1 \cdot \rho^2 - \left(\frac{a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2} \right) \cdot \rho^2 + a_7 \cdot \rho^2 \cdot e^{(-a_8 \cdot \rho)} + a_9 \cdot \rho^2 \cdot e^{(-a_{10} \cdot \rho)}, \quad \text{B.79}$$

onde a_i é uma função da temperatura, representada por combinações de diferentes termos polinomiais:

$$a_i = c_{i,1} \cdot T^{-4} + c_{i,2} \cdot T^{-2} + c_{i,3} \cdot T^{-1} + c_{i,4} + c_{i,5} \cdot T + c_{i,6} \cdot T^2, \quad \text{B.80}$$

onde os coeficientes $c_{i,j}$ utilizados por SP (1994) estão resumidos na Tabela II.8 do Capítulo II.

Para determinar a expressão da entalpia residual para a EDE SP é necessário obter a derivada da Eq. B.79 em relação à temperatura a ρ constante:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho &= \left(\frac{\partial a_1}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho + \rho \cdot \left[\left(\frac{\partial a_7}{\partial T}\right)_\rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - a_7 \cdot \left(\frac{\partial a_8}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \right] + \\ &\rho \cdot \left[\left(\frac{\partial a_9}{\partial T}\right)_\rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - a_9 \cdot \left(\frac{\partial a_{10}}{\partial T}\right)_\rho \cdot \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \right] + \\ &\frac{\left(\left(\frac{\partial a_3}{\partial T}\right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T}\right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T}\right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T}\right)_\rho \right) \cdot (-\rho) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \\ &\frac{\left(\left(\frac{\partial a_2}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T}\right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T}\right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T}\right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T}\right)_\rho \right) \cdot (-\rho) \cdot (2 \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)) \cdot (a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4}, \end{aligned} \quad \text{B.81}$$

onde as derivadas do parâmetro a_i são dadas por:

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_\rho = -4 \cdot T^{-5} \cdot c_{i,1} - 2 \cdot T^{-3} \cdot c_{i,2} - 1 \cdot T^{-2} \cdot c_{i,3} + c_{i,5} + 2 \cdot c_{i,6} \cdot T, \quad \text{B.82}$$

Substituindo a Eq. B.81 na Eq. B.21 obtém-se a expressão da entalpia residual para a EDE Sterner-Pitzer:

$$\Delta h' = R \cdot T^2 \cdot \int_0^\rho \left[\frac{\left(\left(\frac{\partial a_1}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho + \rho \cdot \left[\left(\frac{\partial a_7}{\partial T} \right)_\rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - a_7 \cdot \left(\frac{\partial a_8}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \right] + \right.}{\left. \rho \cdot \left[\left(\frac{\partial a_9}{\partial T} \right)_\rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - a_9 \cdot \left(\frac{\partial a_{10}}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \right] + \right.}{\left. \left(\left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho + \right. \right.}{\left. \left. 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho \right) \cdot (-\rho) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right.}{\left. \left(\left(\frac{\partial a_2}{\partial T} \right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho + \right. \right.}{\left. \left. \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho \right) \cdot (-\rho) \cdot (2 \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)) \cdot \right.}{\left. (a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3) \right)} \right] \cdot \frac{d\rho}{\rho} + R \cdot T - p \cdot v, \quad \text{B.83}$$

Para a EDE Sterner-Pitzer tem-se:

$$\int_0^\rho \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho \cdot \frac{d\rho}{\rho} = \left(\frac{\partial a_1}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho + \left(\left(\frac{\partial a_7}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{1}{a_8} - \frac{\exp(-a_8 \cdot \rho)}{a_8} \right) + \right.}{\left(-a_7 \cdot \left(\frac{\partial a_8}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{1}{a_8^2} - \frac{(a_8 \cdot \rho + 1) \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho)}{a_8^2} \right) \right)} \right) +$$

$$\left(\left(\left(\frac{\partial a_9}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{1}{a_{10}} - \frac{\exp(-a_{10} \cdot \rho)}{a_{10}} \right) + \left(-a_9 \cdot \left(\frac{\partial a_{10}}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{1}{a_{10}^2} - \frac{(a_{10} \cdot \rho + 1) \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho)}{a_{10}^2} \right) \right) \right) \right) +$$

$$\left(\left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^4 + \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^3 + \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho^2 + \left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho + 1 \right) \cdot \left(\frac{a_6^2 \cdot \rho^8 + 2 \cdot a_5 \cdot a_6 \cdot \rho^7 + (2 \cdot a_4 \cdot a_6 + a_5^2) \cdot \rho^6 + (2 \cdot a_3 \cdot a_6 + 2 \cdot a_4 \cdot a_5) \cdot \rho^5 +}{(2 \cdot a_2 \cdot a_6 + 2 \cdot a_3 \cdot a_5 + a_4^2) \cdot \rho^4 + (2 \cdot a_2 \cdot a_5 + 2 \cdot a_3 \cdot a_4) \cdot \rho^3 + (2 \cdot a_2 \cdot a_4 + a_3^2) \cdot \rho^2 + 2 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot \rho + a_2^2} \right), \quad \text{B.84}$$

Substituindo o resultado da integral definida na Eq. III. 84 na Eq. B.83, e reagrupando, a equação da entalpia residual para a EDE Sterner-Pitzer é dada por:

$$\Delta h' = R \cdot T^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial a_1}{\partial T} \right)_\rho \cdot \rho + \left(\left(\frac{\partial a_7}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{1}{a_8} - \frac{\exp(-a_8 \cdot \rho)}{a_8} \right) + \left(-a_7 \cdot \left(\frac{\partial a_8}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{1}{a_8^2} - \frac{(a_8 \cdot \rho + 1) \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho)}{a_8^2} \right) \right) \right) \right) +$$

$$\begin{aligned}
 & R \cdot T^2 \cdot \left(\left(\left(\left(\frac{\partial a_9}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{1}{a_{10}} - \frac{\exp(-a_{10} \cdot \rho)}{a_{10}} \right) + \left(-a_9 \cdot \left(\frac{\partial a_{10}}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{1}{a_{10}^2} - \frac{(a_{10} \cdot \rho + 1) \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho)}{a_{10}^2} \right) \right) \right) \right) \right) + \\
 & R \cdot T^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_p \cdot \rho^4 + \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_p \cdot \rho^3 + \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_p \cdot \rho^2 + \left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_p \cdot \rho + 1 \right) \cdot \left(\left(a_6^2 \cdot \rho^8 + 2 \cdot a_5 \cdot a_6 \cdot \rho^7 + (2 \cdot a_4 \cdot a_6 + a_5^2) \cdot \rho^6 + (2 \cdot a_3 \cdot a_6 + 2 \cdot a_4 \cdot a_5) \cdot \rho^5 + \right. \right. \\
 & \left. \left. (2 \cdot a_2 \cdot a_6 + 2 \cdot a_3 \cdot a_5 + a_4^2) \cdot \rho^4 + (2 \cdot a_2 \cdot a_5 + 2 \cdot a_3 \cdot a_4) \cdot \rho^3 + (2 \cdot a_2 \cdot a_4 + a_3^2) \cdot \rho^2 + 2 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot \rho + a_2^2 \right) \right) \\
 & R \cdot T - p \cdot v, \tag{B.85}
 \end{aligned}$$

Portanto, as expressões para determinar a entalpia residual, imprescindível ao cálculo da temperatura final de estrangulamento, foram obtidas analiticamente para as equações de estado estudadas. Observa-se que as EDE do tipo multiparamétricas apresentam equações de entalpia residual bastante complexas.

B.4 Conclusões

Neste apêndice, foram deduzidas as equações utilizadas no cálculo da temperatura final de estrangulamento para cada equação de estado analisada nesta dissertação, bem como foram apresentadas correlações para as propriedades termodinâmicas relacionadas a esta variável como, por exemplo, as equações da entalpia residual como alternativa para avaliar o efeito Joule-Thomson as quais foram deduzidas para as equações de estado SRK, PR, Huang, BMG e SP.

**Apêndice C – Expressões para o Cálculo
da Velocidade Sônica: Dedução das
Equações Utilizadas no Cálculo desta
variável a partir de Equação de Estado**

C.1 Introdução

Existem diferentes expressões na literatura para o cálculo da velocidade sônica, algumas das quais podem ser deduzidas a partir de uma equação de estado. Estas equações são correntemente utilizadas na literatura (HOUGEN, 1973; GORDON, 1976; e LEE, 1962) tanto no cálculo da velocidade sônica como de propriedades correlatas úteis na descrição de vários processos, como o de escoamento de fluidos. Por este motivo, este Apêndice apresenta a dedução de algumas destas expressões.

C.2 Dedução da Expressão da Velocidade Sônica pela Abordagem Utilizada por Kabelac (1998)

Tendo em vista que uma propriedade de uma substância pura pode ser descrita em termos de duas outras propriedades independentes quaisquer, a entropia de uma substância pura será escrita como uma função da pressão e do volume molar, $s=s(p, v)$, com o intuito de desenvolver uma relação útil para a entropia. A equação diferencial total para a entropia em função da pressão e do volume molar é dada por:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_v \cdot dp + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p \cdot dv, \quad \text{C.1}$$

onde a pressão (p) e o volume molar (v) são as variáveis independentes e a entropia (s) é a variável dependente.

Diferenciando a Eq. C.1 em relação a v a entropia constante, obtém-se:

$$0 = \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p, \quad \text{C.2}$$

Reagrupando a Eq. C.2, a derivada parcial $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s$ pode ser dada por:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v, \quad \text{C.3}$$

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

Para obter as derivadas parciais $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p$ e $\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$ da Eq. C.3, pertinentes para definir a equação da velocidade sônica, é necessário a obtenção da equação diferencial total para a entropia em função da temperatura e do volume molar, $s=s(T, v)$, que é definida por:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \cdot dv, \quad \text{C.4}$$

onde a temperatura (T) e o volume molar (v) são as variáveis independentes e a entropia (s) é a variável dependente.

A derivada parcial $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$ da Eq. C.4 é obtida a partir da equação diferencial fundamental para a energia interna, dada por (SMITH e VAN NESS, 2007):

$$dU = T \cdot ds - p \cdot dv, \quad \text{C.5}$$

onde U é a energia interna.

Dividindo a Eq. C.5 por dT e mantendo o volume constante obtém-se:

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_v = T \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v, \quad \text{C.6}$$

Por definição, a taxa de variação da energia interna com a temperatura a pressão constante é dada por (HOUGEN, 1973):

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_v = C_v, \quad \text{C.7}$$

Desta forma, substituindo a Eq. C.6 na Eq. C.7, a derivada parcial $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$ da Eq. C.4 é dada por:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T}, \quad \text{C.8}$$

A derivada parcial $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$ da Eq. C.4 é obtida a partir da relação de Maxwell (SANDLER, 1999) que permite a derivação de uma equação diferencial relacionando os coeficientes v e T , sendo descrita por:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad \text{C.9}$$

As substituições de $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$ e $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$, de acordo com as Eq. C.8 e Eq. C.9, respectivamente, na Eq. C.4 conduzem a:

$$ds = \frac{C_v}{T} \cdot dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot dv, \quad \text{C.10}$$

onde C_v é o calor específico isocórico.

Logo, por meio da diferenciação da Eq. C.10 em relação ao volume mantendo a pressão constante, uma das diferenciais da Eq. C.3, $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p$, necessárias para definir a equação da velocidade sônica, será obtida:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \frac{C_v}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad \text{C.11}$$

Analogamente, para obter a outra derivada parcial, $\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$, diferencia-se a Eq. C.10 em relação à pressão, mantendo o volume constante:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = \frac{C_v}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v, \quad \text{C.12}$$

Substituindo $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p$ e $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v$, de acordo com a Eq. C.11 e a Eq. C.12, na Eq.

C.3, obtém-se a taxa de variação da pressão com o volume molar a entropia constante, $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{-\left(\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \frac{C_v}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\right)}{\frac{C_v}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}, \quad \text{C.13}$$

Reagrupando a Eq. C.13 obtém-se:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\frac{T}{C_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}, \quad \text{C.14}$$

O procedimento recomendado para a obtenção da relação $-\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p / \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$ envolve o desenvolvimento da equação diferencial total para a pressão em função da temperatura e do volume molar, $p=p(T, v)$:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot dv, \quad \text{C.15}$$

onde a temperatura (T) e o volume molar (v) são as variáveis independentes e a pressão (p) é a variável dependente.

Diferenciando a Eq. C.15 em relação ao volume (v) a pressão constante obtém-se:

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T, \quad \text{C.16}$$

Reagrupando a Eq. C.16, a relação $-\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}$ é dada por:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T, \quad \text{C.17}$$

$$-\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v} = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T, \quad \text{C.18}$$

Deste modo, substituindo a Eq. C.18 na Eq. C.14, obtém-se a taxa de variação da pressão com o volume molar a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T - \frac{T}{Cv} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2, \quad \text{C.19}$$

Finalmente, a equação da velocidade sônica em termos do volume molar, do calor específico isocórico real, da temperatura e da pressão é dada por:

$$c^2 = -v^2 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = -v^2 \left(\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T - \frac{T}{Cv} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \right), \quad \text{C.20}$$

onde c é a velocidade sônica no gás.

Substituindo a relação $v=1/\rho$ e aplicando a regra da cadeia na Eq. C.20, a equação da velocidade sônica será dada por:

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T + \frac{T}{Cv \cdot \rho^2} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2, \quad \text{C.21}$$

- Calor Específico Isocórico Real

Para obter a expressão do calor específico, Eq. C.21, é necessário o conhecimento da equação diferencial total para a entropia em função da temperatura e da pressão, dada por:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \cdot dp, \quad \text{C.22}$$

onde a temperatura (T) e a pressão (p) são as variáveis independentes e a entropia (s) é a variável dependente.

A derivada parcial $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p$ da Eq. C.22 é obtida a partir da equação diferencial fundamental para a entalpia, que é dada por (SANDLER, 1999):

$$dh = T \cdot ds + v \cdot dp, \quad \text{C.23}$$

Dividindo a Eq. C.23 por dT , mantendo a pressão constante, obtém-se:

$$\left(\frac{dh}{dT} \right)_p = T \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p, \quad \text{C.24}$$

Por definição, a taxa de variação da entalpia com a temperatura a pressão constante é dada por (HOUGEN, 1973; SMITH e VAN NESS, 2007):

$$\left(\frac{dh}{dT} \right)_p = Cp, \quad \text{C.25}$$

Substituindo a Eq. C.24 na Eq. C.25, a derivada parcial $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p$ da Eq. C.22 é dada por:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \text{C.26}$$

A derivada parcial $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$ da Eq. C.22 é obtida a partir da seguinte relação de

Maxwell (SANDLER, 1999):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad \text{C.27}$$

A substituição de $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$ e $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$, de acordo com a Eq. C.26 e a Eq. C.27, respectivamente, na Eq. C.22 define a equação diferencial para a entropia em função da temperatura e da pressão:

$$ds = \frac{C_p}{T} \cdot dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot dp, \quad \text{C.28}$$

A expressão utilizada por alguns autores na literatura para o cálculo do calor específico real é obtida diferenciando a Eq. C.10 em relação a T , mantendo o volume constante:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T}, \quad \text{C.29}$$

Analogamente, diferenciando a Eq. C.28 também em relação à temperatura a volume constante, a diferencial $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$ será dada por:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{C_p}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad \text{C.30}$$

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

A partir da Eq. C.17 obtivemos o termo $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, definido por:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad \text{C.31}$$

Substituindo o termo $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ da Eq. C.31 na Eq. C.30 obtém-se:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{C_p}{T} + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \quad \text{C.32}$$

Igualando as derivadas parciais $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$ obtidas da Eq. C.29 e da Eq. C.32 obtém-se:

$$\frac{C_v}{T} = \frac{C_p}{T} + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \quad \text{C.33}$$

$$C_v - C_p = T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \quad \text{C.34}$$

Isolando a variável C_p obtém-se:

$$C_p = C_v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \quad \text{C.35}$$

Isolando o termo $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ na Eq. C.17:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}, \quad \text{C.36}$$

Finalmente, substituindo a Eq. C.36 na Eq. C.35 obtém-se o calor específico isocórico real, útil para determinar a velocidade sônica a partir de uma equação de estado:

$$C_v = C_p + T \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}, \quad \text{C.37}$$

C.3 Dedução da Expressão da Velocidade Sônica pela Abordagem Utilizada por Elizondo e Maddox (1989)

Diferenciando a Eq. C.28 em relação ao volume, v , a entropia constante, a taxa de variação da pressão com o volume molar a entropia constante, $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s$, é definida por:

$$0 = \frac{C_p}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s, \quad \text{C.38}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{C_p}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \quad \text{C.39}$$

A diferencial $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$ da Eq. C.39 pode ser obtida diferenciando a Eq. C.10 em relação ao volume a entropia constante:

$$0 = \frac{C_v}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad \text{C.40}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{T}{C_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad \text{C.41}$$

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

Portanto, substituindo a Eq. C.41 na Eq. C.39, obtém-se a taxa de variação da pressão com o volume molar a entropia constante, $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s$, dada por:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{C_p}{T} \cdot \left(-\frac{T}{C_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \quad \text{C.42}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{C_p}{C_v} \cdot \left(-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\right), \quad \text{C.43}$$

Substituindo o produto $-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$, definido na Eq. C.17, na Eq. C.43, a equação da velocidade sônica será definida em termos da razão entre os calores específicos isobárico e isocórico por:

$$c^2 = -v^2 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -v^2 \cdot \frac{C_p}{C_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \quad \text{C.44}$$

Multiplicando ambos os lados da Eq. C.44 e aplicando a regra da cadeia, a equação da velocidade sônica é dada por:

$$c^2 = \frac{C_p}{C_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T, \quad \text{C.45}$$

As expressões para calcular o calor específico real a pressão constante e o calor específico real a volume constante são dadas por (SMITH e VAN NESS, 2007; PERRY, 1997; ELIZONDO e MADDOX, 1989):

$$C_p = C_p^0 - T \cdot \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \cdot dv - \frac{T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} - R, \quad \text{C.46}$$

$$C_p = C_p^0 + T \cdot \int_0^{\rho} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{\rho} \cdot \frac{d\rho}{\rho^2} + \frac{T}{\rho^2} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho}^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{T}} - R, \quad \text{C.47}$$

$$C_v = C_v^0 - T \cdot \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{v} \cdot dv, \quad \text{C.48}$$

$$C_v = C_v^0 + T \cdot \int_0^{\rho} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{\rho} \cdot \frac{d\rho}{\rho^2}, \quad \text{C.49}$$

onde R a constante universal dos gases, C_p^0 o calor específico isobárico ideal e C_v^0 o calor específico ideal a volume constante ideal. As equações para o cálculo do calor específico para o dióxido de carbono puro são dadas por (PERRY, 1997; ELIZONDO e MADDOX, 1989):

$$C_p^0 = 10,34 + 0,00274 \cdot T - \frac{195500}{T^2}, \quad \text{C.50}$$

$$C_v^0 = C_p^0 - R, \quad \text{C.51}$$

C.4 Expressão da Velocidade Sônica para as Equações de Estado Cúbicas Estudadas

Esta seção apresenta as derivadas das equações de estado cúbicas SRK e Peng-Robinson, assim como todas as expressões utilizadas para determinar a velocidade sônica a partir destas equações.

- Equação de Estado Cúbica SRK

A equação SRK é dada por:

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v + b)}, \quad \text{C.52}$$

onde $a(T)$ é uma dependência com a temperatura e b o co-volume.

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

Para determinar a expressão da velocidade sônica para a equação de estado SRK utilizando a abordagem estudada por Kabelac (1998) é necessário obter a diferencial da Eq. C.52 em relação ao volume molar a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{a(T) \cdot (2v+b)}{(v \cdot (v+b))^2}, \quad \text{C.53}$$

e a derivada da Eq. C.52 em função da temperatura mantendo o volume molar constante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{(v-b)} - \frac{\left(\frac{da}{dT}\right)_v}{v \cdot (v+b)}, \quad \text{C.54}$$

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T), \quad \text{C.55}$$

onde $\frac{da}{dT}$ é a derivada do termo de atração com a temperatura a volume constante.

Logo, o termo $\frac{da}{dT}$ é definido por:

$$\frac{da}{dT} = a_c \cdot \frac{d\alpha}{dT}, \quad \text{C.56}$$

onde a derivada do termo de atração com a temperatura a volume constante, $\frac{da}{dT}$ é dada

por:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \alpha^{0,5} \cdot \left(\frac{-m \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^{0,5}}{T} \right), \quad \text{C.57}$$

$$\frac{da}{dT} = a_c \cdot \alpha^{0,5} \cdot \left(\frac{-m \cdot \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5}}{T} \right), \quad \text{C.58}$$

onde α é um parâmetro dependente da temperatura, m uma função do fator acêntrico específico para cada equação de estado cúbica e T_c a temperatura crítica.

Substituindo a Eq. C.53 e a Eq. C.54 na Eq. C.20 obtém-se a equação da velocidade sônica na abordagem estudada por Kabelac (1998) para a equação de estado SRK:

$$c^2 = -v^2 \cdot \left(\frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{a(T) \cdot (2v+b)}{(v \cdot (v+b))^2} \right) + \frac{Tv^2}{Cv} \cdot \left(\frac{R}{(v-b)} - \frac{\left(\frac{da}{dT} \right)_v}{v \cdot (v+b)} \right)^2, \quad \text{C.59}$$

Para obter a expressão do calor específico isocórico (Cv) é necessária a segunda derivada $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$ da Eq. C.52 em função da temperatura mantendo o volume molar constante:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = -\frac{1}{v \cdot (v+b)} \left(\frac{d^2 a}{dT^2} \right)_v, \quad \text{C.60}$$

A segunda derivada $\left(\frac{d^2 a}{dT^2} \right)_v$ da Eq. C.58 é dada por:

$$\left(\frac{d^2 a}{dT^2} \right)_v = ac \left(\frac{d^2 \alpha}{dT^2} \right)_v, \quad \text{C.61}$$

onde $\left(\frac{d^2 \alpha}{dT^2} \right)_v$ é dado por:

$$\left(\frac{d^2\alpha}{dT^2}\right)_v = \frac{m \cdot Tr^{0,5}}{2 \cdot T^2}(1+m), \quad \text{C.62}$$

A segunda derivada $\left(\frac{d^2a}{dT^2}\right)_v$ da Eq. C.61 é obtida pela substituição da Eq. C.62 na Eq. C.61, e é dada por:

$$\left(\frac{d^2a}{dT^2}\right)_v = ac \left(\frac{m \cdot Tr^{0,5}}{2 \cdot T^2}(1+m)\right), \quad \text{C.63}$$

Substituindo a Eq. C.63 na Eq. C.60 obtém-se:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = -\frac{ac}{v \cdot (v+b)} \left(\frac{m \cdot Tr^{0,5}}{2 \cdot T^2}(1+m)\right), \quad \text{C.64}$$

Desta forma, substituindo a Eq. C.64 para a equação de estado SRK na Eq. C.48 obtém-se a expressão do calor específico isocórico real:

$$Cv = Cv^0 - T \cdot \int_{\infty}^v -\frac{ac}{v \cdot (v+b)} \left(\frac{m \cdot Tr^{0,5}}{2 \cdot T^2}(1+m)\right) \cdot dv, \quad \text{C.65}$$

$$Cv = Cv^0 - \frac{ac}{b} \left(\frac{m \cdot Tr^{0,5}}{2 \cdot T}(1+m)\right) \ln\left(\frac{v+b}{v}\right), \quad \text{C.66}$$

onde a_c é o termo de atração no ponto crítico e Tr a temperatura reduzida.

Por outro lado, substituindo a diferencial $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ da Eq. C.53 na Eq. C.44, obtém-se a expressão utilizada por Elizondo e Maddox (1989) para determinar a equação da velocidade sônica a partir da equação cúbica de estado SRK:

$$c^2 = -v^2 \cdot \frac{Cp}{Cv} \cdot \left(\frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{a(T) \cdot (2v+b)}{(v \cdot (v+b))^2}\right) \cdot (FC)^2, \quad \text{C.67}$$

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

onde o C_p é o calor específico isobárico real (Eq. C.46) que, para a EDE SRK, é dado por:

$$C_p = C_p^0 + T \cdot \int_{\infty}^v -\frac{ac}{v \cdot (v+b)} \left(\frac{m \cdot Tr^{0,5}}{2 \cdot T^2} (1+m) \right)_v \cdot dv - \frac{T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}, \quad C.68$$

$$C_p = C_p^0 - \frac{ac}{b} \left(\frac{m \cdot Tr^{0,5}}{2 \cdot T} (1+m) \right)_v \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) - \frac{T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}, \quad C.69$$

- Equação de Estado Cúbica Peng-Robinson, PR

A equação cúbica de estado PR é definida por (SANDLER, 1999):

$$p = \frac{R \cdot T}{v-b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)}, \quad C.70$$

Analogamente, para determinar a expressão da velocidade sônica para a equação PR utilizando a abordagem estudada por Kabelac (1998) é necessário obter a derivada da Eq. C.70 em relação ao volume molar a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{2 \cdot a(T) \cdot (v+b)}{(v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b))^2}, \quad C.71$$

e a derivada da Eq. C.70 em relação à temperatura mantendo o volume molar constante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{(v-b)} - \frac{\left(\frac{da}{dt} \right)_v}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)}, \quad C.72$$

Substituindo a Eq. C.71 e a Eq. C.72 na Eq. C.20, obtém-se a equação da velocidade sônica na abordagem estudada por Kabelac (1998) para a equação PR, definida por:

$$c^2 = -v^2 \left(\frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{2 \cdot a(T) \cdot (v+b)}{(v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b))^2} \right) + \frac{T \cdot v^2}{Cv} \left(\frac{R}{(v-b)} - \frac{\left(\frac{da}{dt} \right)_v}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \right)^2, \quad C.73$$

Para obter a expressão do calor específico isocórico real (Cv) para a equação de estado PR é necessária a segunda derivada $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$ da Eq. C.70:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = -\frac{1}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \left(\frac{d^2 a}{dT^2} \right)_v, \quad C.74$$

Substituindo a Eq. C.63 na Eq. C.74 obtém-se:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = -\frac{ac}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \left(\frac{m \cdot Tr^{0.5}}{2 \cdot T^2} (1+m) \right), \quad C.75$$

Desta forma, substituindo a Eq. C.75 na Eq. C.48 obtém-se a expressão do calor específico isocórico real para a equação cúbica de estado PR:

$$Cv = Cv^0 - T \cdot \int_{\infty}^v -\frac{ac}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \left(\frac{m \cdot Tr^{0.5}}{2 \cdot T^2} (1+m) \right) \cdot dv, \quad C.76$$

$$Cv = Cv^0 + \frac{ac}{2 \cdot b \cdot \sqrt{2}} \left(\frac{m \cdot Tr^{0.5}}{2 \cdot T} (1+m) \right)_v \ln \left(\frac{v+b-b\sqrt{2}}{v+b+b\sqrt{2}} \right), \quad C.77$$

Por outro lado, Substituindo a diferencial $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$ da Eq. C.71 na Eq. C.44 obtém-se a expressão utilizada por Elizondo e Maddox (1989) para determinar a equação da velocidade sônica a partir da equação de estado PR:

$$c^2 = -v^2 \cdot \frac{Cp}{Cv} \cdot \left(\frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{2 \cdot a(T) \cdot (v+b)}{(v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b))^2} \right) \cdot (FC)^2, \quad C.78$$

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

onde FC é o fator de correção de unidade e C_p o calor específico isobárico real, representado por:

$$C_p = C_p^0 + T \cdot \int_{\infty}^v - \frac{ac}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \left(\frac{m \cdot Tr^{0,5}}{2 \cdot T^2} (1+m) \right)_v \cdot dv - \frac{T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}, \quad C.79$$

$$C_p = C_p^0 - \frac{ac}{2 \cdot b \cdot \sqrt{2}} \left(\frac{m \cdot Tr^{0,5}}{2 \cdot T} (1+m) \right)_v \ln \left(\frac{v+b-b\sqrt{2}}{v+b+b\sqrt{2}} \right) - \frac{T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}, \quad C.80$$

C.5 Expressão da Velocidade Sônica para as Equações de Estado Multiparamétricas Estudadas

Esta seção apresenta as derivadas das equações de estado multiparamétricas BMG, Huang e Sterner-Pitzer (SP), assim como todas as expressões utilizadas para determinar a velocidade sônica a partir destas equações.

- Equação de Estado BMG

A equação de estado BMG é definida por (SANDLER, 1999):

$$p = \rho \cdot T \cdot \left[R + B \cdot \rho + C \cdot \rho^2 + D \cdot \rho^3 + E \cdot \rho^4 + F \cdot \rho^5 + (G + H \cdot \rho^2) \cdot \rho^2 \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \right], \quad C.81$$

onde ρ é a densidade e R a constante universal dos gases. Os parâmetros da equação de estado estão detalhados no Apêndice B.

Para determinar a expressão da velocidade sônica para a equação de estado multiparamétrica BMG utilizando a abordagem estudada por Kabelac (1998) é necessário obter a derivada da Eq. C.81 em relação ao volume molar a temperatura constante:

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T &= R \cdot T + 2 \cdot \rho \cdot B \cdot T + 3 \cdot \rho^2 \cdot C \cdot T + 4 \cdot \rho^3 \cdot D \cdot T + 5 \cdot \rho^4 \cdot E \cdot T + 6 \cdot \rho^5 \cdot F \cdot T + \\ &2 \cdot H \cdot T \cdot \rho^4 \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) - 2 \cdot a_{20}^2 \cdot \rho^4 \cdot (H \cdot T \cdot \rho^2 + G \cdot T) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) + \quad , \text{ C.82} \\ &3 \cdot \rho^2 \cdot (H \cdot T \cdot \rho^2 + G \cdot T) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \end{aligned}$$

e a derivada da Eq. C.81 em relação à temperatura mantendo o volume molar constante:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho &= \rho \cdot R + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(B \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial(C \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial(D \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \rho^5 \cdot \left(\frac{\partial(E \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \\ &\rho^6 \cdot \left(\frac{\partial(F \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \cdot \rho^3 \cdot \left(\left(\frac{\partial(G \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(H \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho \right) \quad , \\ &\text{C.83} \end{aligned}$$

Substituindo a Eq. C.82 e a Eq. C.83 na Eq. C.21, obtém-se a equação da velocidade sônica na abordagem estudada por Kabelac (1998):

$$\begin{aligned} c^2 &= \left(\frac{(FC)^2}{PM} \right) \cdot \left[\begin{aligned} &R \cdot T + 2 \cdot \rho \cdot B \cdot T + 3 \cdot \rho^2 \cdot C \cdot T + 4 \cdot \rho^3 \cdot D \cdot T + 5 \cdot \rho^4 \cdot E \cdot T + \\ &6 \cdot \rho^5 \cdot F \cdot T + 2 \cdot H \cdot T \cdot \rho^4 \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) - \\ &2 \cdot a_{20}^2 \cdot \rho^4 \cdot (H \cdot T \cdot \rho^2 + G \cdot T) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) + \\ &3 \cdot \rho^2 \cdot (H \cdot T \cdot \rho^2 + G \cdot T) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \end{aligned} \right] + \\ &\frac{T}{\rho^2 \cdot Cv} \cdot \left[\begin{aligned} &\rho \cdot R + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(B \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial(C \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial(D \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \rho^5 \cdot \left(\frac{\partial(E \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \\ &\rho^6 \cdot \left(\frac{\partial(F \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \cdot \rho^3 \cdot \left(\left(\frac{\partial(G \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(H \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho \right) \end{aligned} \right]^2 \cdot \left(\frac{(FC)^2}{PM} \right), \\ &\text{C.84} \end{aligned}$$

onde as derivadas dos parâmetros da EDE BMG são dadas por:

$$\left(\frac{\partial(B \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho = a_1 + \frac{a_3}{T^2} + \frac{2 \cdot a_4}{T^3} + \frac{3 \cdot a_5}{T^4}, \quad \text{C.85}$$

$$\left(\frac{\partial(C \cdot T)}{\partial T} \right)_\rho = a_6 - \frac{a_8}{T^2}, \quad \text{C.86}$$

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

$$\left(\frac{\partial(D \cdot T)}{\partial T}\right)_\rho = a_9, \quad \text{C.87}$$

$$\left(\frac{\partial(E \cdot T)}{\partial T}\right)_\rho = a_{11}, \quad \text{C.88}$$

$$\left(\frac{\partial(F \cdot T)}{\partial T}\right)_\rho = 0, \quad \text{C.89}$$

$$\left(\frac{\partial(G \cdot T)}{\partial T}\right)_\rho = -\frac{2 \cdot a_{14}}{T^3} - \frac{3 \cdot a_{15}}{T^4} - \frac{4 \cdot a_{16}}{T^5}, \quad \text{C.90}$$

$$\left(\frac{\partial(H \cdot T)}{\partial T}\right)_\rho = -\frac{2 \cdot a_{17}}{T^3} - \frac{3 \cdot a_{18}}{T^4} - \frac{4 \cdot a_{19}}{T^5}, \quad \text{C.91}$$

onde B, C, D, E, F, G e H são os parâmetros da EDE BMG, a_i são parâmetros ajustáveis a dados experimentais, definidos no Capítulo II.

Para obter a expressão do calor específico isocórico real (C_v), Eq. C.49, para a equação de estado BMG é necessária a segunda derivada $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\rho$ da Eq. C.81:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\rho = & \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial^2(B \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial^2(C \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial^2(D \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho^5 \cdot \left(\frac{\partial^2(E \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \\ & \rho^6 \cdot \left(\frac{\partial^2(F \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}) \cdot \left(\rho^3 \cdot \left(\frac{\partial^2(G \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho^5 \cdot \left(\frac{\partial^2(H \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho\right) \end{aligned} \quad \text{C.92}$$

onde:

$$\left(\frac{\partial^2(B \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = -\frac{2 \cdot a_3}{T^3} - \frac{6 \cdot a_4}{T^4} - \frac{12 \cdot a_5}{T^5}, \quad \text{C.93}$$

$$\left(\frac{\partial^2(C \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{2 \cdot a_8}{T^3}, \quad \text{C.94}$$

$$\left(\frac{\partial^2(D \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = 0, \quad \text{C.95}$$

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

$$\left(\frac{\partial^2(E \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = 0, \quad \text{C.96}$$

$$\left(\frac{\partial^2(F \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = 0, \quad \text{C.97}$$

$$\left(\frac{\partial^2(G \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{6 \cdot a_{14}}{T^4} + \frac{12 \cdot a_{15}}{T^5} + \frac{20 \cdot a_{16}}{T^6}, \quad \text{C.98}$$

$$\left(\frac{\partial^2(H \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{6 \cdot a_{17}}{T^4} + \frac{12 \cdot a_{18}}{T^5} + \frac{20 \cdot a_{19}}{T^6}, \quad \text{C.99}$$

Desta forma, substituindo a Eq. C.92 na Eq. C.49 obtém-se a expressão do calor específico isocórico real para a equação de estado BMG:

$$C_v = C_v^0 + T \cdot \int_0^\rho \left(\rho^2 \cdot \left(\frac{\partial^2(B \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial^2(C \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial^2(D \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho^5 \cdot \left(\frac{\partial^2(E \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \right) \cdot \frac{d\rho}{\rho^2},$$

$$\left(\rho^6 \cdot \left(\frac{\partial^2(F \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \cdot \left(\rho^3 \cdot \left(\frac{\partial^2(G \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho^5 \cdot \left(\frac{\partial^2(H \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho \right) \right) \cdot \frac{d\rho}{\rho^2}, \quad \text{C.100}$$

Logo, a expressão final do calor específico isocórico real é dada por:

$$C_v = C_v^0 + T \cdot \left(\rho \cdot \left(\frac{\partial^2(B \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \frac{\rho^2}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2(C \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \frac{\rho^3}{3} \cdot \left(\frac{\partial^2(D \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \right) +$$

$$\left(\frac{\rho^4}{4} \cdot \left(\frac{\partial^2(E \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + \frac{\rho^5}{5} \cdot \left(\frac{\partial^2(F \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho \right) +$$

$$T \cdot \left(\frac{\left(\frac{\partial^2(H \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho + a_{20}^2 \cdot \left(\frac{\partial^2(G \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho}{2 \cdot a_{20}^4} - \frac{\left(a_{20}^2 \cdot \left(\frac{\partial^2(H \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho \cdot \rho^2 + a_{20}^2 \cdot \left(\frac{\partial^2(G \cdot T)}{\partial T^2}\right)_\rho \right)}{2 \cdot a_{20}^4} \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \right), \quad \text{C.101}$$

Por outro lado, substituindo a diferencial $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$ da Eq. C.82 na Eq. C.45 obtém-se a expressão utilizada por Elizondo e Maddox (1989) para determinar a equação da velocidade sônica a partir da equação de estado BMG:

$$c^2 = \frac{C_p}{C_v} \cdot \left(\begin{array}{l} R \cdot T + 2 \cdot \rho \cdot B \cdot T + 3 \cdot \rho^2 \cdot C \cdot T + 4 \cdot \rho^3 \cdot D \cdot T + 5 \cdot \rho^4 \cdot E \cdot T + \\ 6 \cdot \rho^5 \cdot F \cdot T + 2 \cdot H \cdot T \cdot \rho^4 \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) - \\ 2 \cdot a_{20}^2 \cdot \rho^4 \cdot (H \cdot T \cdot \rho^2 + G \cdot T) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) + \\ 3 \cdot \rho^2 \cdot (H \cdot T \cdot \rho^2 + G \cdot T) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \end{array} \right) \cdot \left(\frac{(FC)^2}{PM} \right), \quad C.102$$

onde o calor específico isobárico real, C_p (Eq. C.47), é dado pela substituição da Eq. C.92 na Eq. C.47:

$$C_p = C_p^0 + T \cdot \int_0^\rho \left(\begin{array}{l} \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 (B \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial^2 (C \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial^2 (D \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \rho^5 \cdot \left(\frac{\partial^2 (E \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \\ \rho^6 \cdot \left(\frac{\partial^2 (F \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \cdot \left(\rho^3 \cdot \left(\frac{\partial^2 (G \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \rho^5 \cdot \left(\frac{\partial^2 (H \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho \right) \end{array} \right) \cdot \frac{d\rho}{\rho^2} + \frac{T}{\rho^2} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} - R, \quad C.103$$

Logo, a expressão final do calor específico isobárico real é dada por:

$$C_p = C_p^0 + T \cdot \left(\begin{array}{l} \rho \cdot \left(\frac{\partial^2 (B \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^2}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 (C \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^3}{3} \cdot \left(\frac{\partial^2 (D \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \\ \frac{\rho^4}{4} \cdot \left(\frac{\partial^2 (E \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^5}{5} \cdot \left(\frac{\partial^2 (F \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho \end{array} \right) + T \cdot \left(\begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 (H \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho + a_{20}^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 (G \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho - \left(\frac{a_{20}^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 (H \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \rho^2 + a_{20}^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 (G \cdot T)}{\partial T^2} \right)_\rho}{2 \cdot a_{20}^4} \right) \cdot \exp(-\rho^2 \cdot a_{20}^2) \end{array} \right) + \frac{T}{\rho^2} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} - R, \quad C.104$$

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

- Equação de Estado Huang

A equação de estado Huang é definida por (SANDLER, 1999):

$$p = (\rho \cdot R \cdot T) \cdot \left(1 + b_2 \cdot \rho' + b_3 \cdot \rho'^2 + b_4 \cdot \rho'^3 + b_5 \cdot \rho'^4 + b_6 \cdot \rho'^5 + b_7 \cdot \rho'^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) + b_8 \cdot \rho'^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) \right) + (\rho \cdot R \cdot T) \cdot \left(C_{22} \cdot \rho' \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) + C_{23} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + C_{24} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \right),$$

C.105

onde $\Delta T = 1 - T'$, $\Delta \rho' = 1 - 1/\rho'$, $\rho' = \rho/\rho_c$, e Tr e Pr são temperatura e pressão reduzidas, respectivamente. Os parâmetros b_i estão detalhados no Apêndice B.

Para determinar a expressão da velocidade sônica para a equação de estado multiparamétrica Huang utilizando a abordagem estudada por Kabelac (1998) é necessário obter a derivada da Eq. C.105 em relação ao volume molar a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = R \cdot T + 2 \cdot b_2 \cdot R \cdot T \cdot \rho' + 3 \cdot b_3 \cdot R \cdot T \cdot \rho'^2 + 4 \cdot b_4 \cdot R \cdot T \cdot \rho'^3 + 5 \cdot b_5 \cdot R \cdot T \cdot \rho'^4 + 6 \cdot b_6 \cdot R \cdot T \cdot \rho'^5 + \frac{b_7 \cdot R \cdot T}{\rho c^2} \cdot \left(3 \cdot \rho'^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) - \frac{2 \cdot C_{21} \cdot \rho'^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2)}{\rho c^2} \right) + \frac{b_8 \cdot R \cdot T}{\rho c^4} \cdot \left(5 \cdot \rho'^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) - \frac{2 \cdot C_{21} \cdot \rho'^6 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2)}{\rho c^2} \right) + C_{22} \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{2 \cdot \rho}{\rho c} \right) \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) + C_{23} \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{\rho^2} \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + \left(\rho c - \frac{\rho_c^2}{\rho} \right) \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{C_{25} \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho_c}{\rho^2} \right) \right) + C_{24} \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{\rho^2} \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + \left(\rho c - \frac{\rho_c^2}{\rho} \right) \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{C_{26} \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho_c}{\rho^2} \right) \right),$$

C.106

A derivada da Eq. C.105 em função da temperatura mantendo o volume molar constante é dada por:

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho &= \rho \cdot R + \rho \cdot R \cdot \rho' \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_2)}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho'^2 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_3)}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho'^3 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_4)}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho'^4 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_5)}{\partial T}\right)_\rho + \\
 &\rho \cdot R \cdot \rho'^5 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_6)}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho'^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_7)}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho'^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_8)}{\partial T}\right)_\rho + \\
 &C_{22} \cdot \rho' \cdot \rho \cdot R \cdot \left(\exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) + T \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \right) + \\
 &C_{23} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \rho \cdot R \cdot \left(\exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + T \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \right) + \\
 &C_{24} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \rho \cdot R \cdot \left(\exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + T \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \right),
 \end{aligned}
 \tag{C.107}$$

Substituindo a Eq. C.106 e a Eq. C.107 na Eq. C.21, obtém-se a equação da velocidade sônica da abordagem estudada por Kabelac (1998) para a equação de estado Huang:

$$\begin{aligned}
 c^2 &= \left(R \cdot T + 2 \cdot b_2 \cdot R \cdot T \cdot \rho' + 3 \cdot b_3 \cdot R \cdot T \cdot \rho'^2 + 4 \cdot b_4 \cdot R \cdot T \cdot \rho'^3 + 5 \cdot b_5 \cdot R \cdot T \cdot \rho'^4 + \right. \\
 &6 \cdot b_6 \cdot R \cdot T \cdot \rho'^5 + \frac{b_7 \cdot R \cdot T}{\rho c^2} \cdot \left(3 \cdot \rho'^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) - \frac{2 \cdot C_{21} \cdot \rho'^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2)}{\rho c^2} \right) + \\
 &C_{23} \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{\rho^2} \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + \left(\rho c - \frac{\rho_c^2}{\rho} \right) \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{C_{25} \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho_c}{\rho^2} \right) \right) + \\
 &C_{24} \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{\rho^2} \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + \left(\rho c - \frac{\rho_c^2}{\rho} \right) \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{C_{26} \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho_c}{\rho^2} \right) \right) \Bigg) + \\
 &\frac{T}{\rho^2 \cdot C_v} \cdot \left(\rho \cdot R + \rho \cdot R \cdot \rho' \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_2)}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho'^2 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_3)}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho'^3 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_4)}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho'^4 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_5)}{\partial T}\right)_\rho + \right. \\
 &\rho \cdot R \cdot \rho'^5 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_6)}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho'^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_7)}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho'^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho'^2) \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot b_8)}{\partial T}\right)_\rho + \\
 &C_{22} \cdot \rho' \cdot \rho \cdot R \cdot \left(\exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) + T \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \right) + \\
 &C_{23} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \rho \cdot R \cdot \left(\exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + T \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \right) + \\
 &C_{24} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \rho \cdot R \cdot \left(\exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + T \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \right) \Bigg)^2
 \end{aligned}
 \tag{C.108}$$

onde as derivadas dos parâmetros da EDE Huang são dadas por:

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_2)}{\partial T}\right)_\rho = c_1 - \frac{c_3 \cdot Tc^2}{T^2} - \frac{2 \cdot c_4 \cdot Tc^3}{T^3} - \frac{3 \cdot c_5 \cdot Tc^4}{T^4} - \frac{5 \cdot c_6 \cdot Tc^5}{T^5}, \quad \text{C.109}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_3)}{\partial T}\right)_\rho = c_7 - \frac{c_9 \cdot Tc^2}{T^2}, \quad \text{C.110}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_4)}{\partial T}\right)_\rho = c_{10}, \quad \text{C.111}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_5)}{\partial T}\right)_\rho = c_{12}, \quad \text{C.112}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_6)}{\partial T}\right)_\rho = 0, \quad \text{C.113}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_7)}{\partial T}\right)_\rho = -\frac{2 \cdot c_{15} \cdot Tc^3}{T^3} - \frac{3 \cdot c_{16} \cdot Tc^4}{T^4} - \frac{4 \cdot c_{17} \cdot Tc^5}{T^5}, \quad \text{C.114}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot b_8)}{\partial T}\right)_\rho = -\frac{2 \cdot c_{18} \cdot Tc^3}{T^3} - \frac{3 \cdot c_{19} \cdot Tc^4}{T^4} - \frac{4 \cdot c_{20} \cdot Tc^5}{T^5}, \quad \text{C.115}$$

onde c_i são parâmetros ajustáveis a dados experimentais, definidos no Capítulo II.

Para obter a expressão do calor específico isocórico real, Eq. C.49, para a equação de estado Huang é necessária a segunda derivada $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\rho$ da Eq. C.105:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\rho &= \rho \cdot R \cdot \rho^1 \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_2)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho^{12} \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_3)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho^{13} \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_4)}{\partial T^2}\right)_\rho + \\ &\rho \cdot R \cdot \rho^{14} \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_5)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho^{14} \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_5)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho^{15} \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_6)}{\partial T^2}\right)_\rho + \\ &\rho \cdot R \cdot \rho^{12} \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^{12}) \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_7)}{\partial T^2}\right)_\rho + \rho \cdot R \cdot \rho^{14} \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^{12}) \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot b_8)}{\partial T^2}\right)_\rho + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & C_{22} \cdot \rho' \cdot \rho \cdot R \cdot \left[\begin{aligned} & \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) + \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) + \\ & \left(\frac{2 \cdot C_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \end{aligned} \right] + \\
 & C_{23} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \rho \cdot R \cdot \left[\begin{aligned} & \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) + \\ & \left(\frac{2 \cdot C_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) + \\ & \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \end{aligned} \right] + \\
 & C_{24} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho'} \cdot \rho \cdot R \cdot \left[\begin{aligned} & \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) + \\ & \left(\frac{2 \cdot C_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) + \\ & \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \end{aligned} \right],
 \end{aligned}
 \tag{C.116}$$

onde:

$$\left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_2)}{\partial T^2} \right)_{\rho} = \frac{2 \cdot c_3 \cdot Tc^2}{T^3} + \frac{6 \cdot c_4 \cdot Tc^3}{T^4} + \frac{14 \cdot c_5 \cdot Tc^4}{T^5} + \frac{25 \cdot c_6 \cdot Tc^5}{T^6},
 \tag{C.117}$$

$$\left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_3)}{\partial T^2} \right)_{\rho} = \frac{2 \cdot c_9 \cdot Tc^2}{T^3},
 \tag{C.118}$$

$$\left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_4)}{\partial T^2} \right)_{\rho} = 0,
 \tag{C.119}$$

$$\left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_5)}{\partial T^2} \right)_{\rho} = 0,
 \tag{C.120}$$

$$\left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_6)}{\partial T^2} \right)_{\rho} = 0,
 \tag{C.121}$$

$$\left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_7)}{\partial T^2} \right)_{\rho} = \frac{6 \cdot c_{15} \cdot Tc^3}{T^4} + \frac{12 \cdot c_{16} \cdot Tc^4}{T^5} + \frac{20 \cdot c_{17} \cdot Tc^5}{T^6},
 \tag{C.122}$$

$$\left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_8)}{\partial T^2} \right)_{\rho} = \frac{6 \cdot c_{18} \cdot Tc^3}{T^4} + \frac{12 \cdot c_{19} \cdot Tc^4}{T^5} + \frac{20 \cdot c_{20} \cdot Tc^5}{T^6},
 \tag{C.123}$$

Desta forma, substituindo a Eq. C.116 na Eq. C.49 obtém-se a expressão do calor específico isocórico real para a equação de estado Huang:

$$\begin{aligned}
 C_V = & C_V^0 + T \cdot \left(\rho^1 \cdot R \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_2)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^2 \cdot R}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_3)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^3 \cdot R}{3} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_4)}{\partial T^2} \right)_\rho \right) + \\
 & T \cdot \left(\frac{\rho^4 \cdot R}{4} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_5)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^5 \cdot R}{5} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_6)}{\partial T^2} \right)_\rho + \left(\frac{R \cdot \left(\frac{\rho c^2}{2 \cdot C_{21}} - \frac{\rho c^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2)}{2 \cdot C_{21}} \right)}{\rho c^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_7)}{\partial T^2} \right)_\rho \right) + \\
 & T \cdot \left(\frac{R \cdot \left(\frac{\rho c^4}{2 \cdot C_{21}^2} - \frac{(\rho c^2 \cdot \rho^2 \cdot C_{21} + \rho c^4) \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2)}{2 \cdot C_{21}^2} \right)}{\rho c^4} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_8)}{\partial T^2} \right)_\rho + \\
 & C_{22} \cdot \rho^1 \cdot T \cdot R \cdot \left(\frac{\exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) + \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right)}{\left(\frac{2 \cdot C_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right)} \right) + \\
 & C_{23} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-C_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{C_{25} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - C_{25}\right)}{2 \cdot C_{25} \cdot \rho c} \right) + \\
 & C_{23} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-C_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{C_{25} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - C_{25}\right)}{2 \cdot C_{25} \cdot \rho c} \right) + \\
 & C_{23} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-C_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{C_{25} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - C_{25}\right)}{2 \cdot C_{25} \cdot \rho c} \right) + \\
 & C_{24} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-C_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{C_{26} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - C_{26}\right)}{2 \cdot C_{26} \cdot \rho c} \right) +
 \end{aligned}$$

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

$$C_{24} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-C_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{C_{26} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - C_{26}\right)}{2 \cdot C_{26} \cdot \rho c} \right) +$$

$$C_{24} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-C_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{C_{26} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - C_{26}\right)}{2 \cdot C_{26} \cdot \rho c} \right), \quad C.124$$

Por outro lado, substituindo a diferencial $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$ da Eq. C.106 na Eq. C.45

obtem-se a expressão utilizada por Elizondo e Maddox (1989) para determinar a equação da velocidade sônica a partir da equação de estado Huang:

$$c^2 = \frac{C_p}{C_v} \cdot \left[\begin{aligned} & R \cdot T + 2 \cdot b_2 \cdot R \cdot T \cdot \rho^1 + 3 \cdot b_3 \cdot R \cdot T \cdot \rho^2 + 4 \cdot b_4 \cdot R \cdot T \cdot \rho^3 + 5 \cdot b_5 \cdot R \cdot T \cdot \rho^4 + \\ & 6 \cdot b_6 \cdot R \cdot T \cdot \rho^5 + \frac{b_7 \cdot R \cdot T}{\rho c^2} \cdot \left(3 \cdot \rho^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) - \frac{2 \cdot C_{21} \cdot \rho^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2)}{\rho c^2} \right) + \\ & \frac{b_8 \cdot R \cdot T}{\rho c^4} \cdot \left(5 \cdot \rho^4 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2) - \frac{2 \cdot C_{21} \cdot \rho^6 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2)}{\rho c^2} \right) + C_{22} \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{2 \cdot \rho}{\rho c} \right) \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) + \\ & C_{23} \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{\rho^2} \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + \left(\rho c - \frac{\rho_c^2}{\rho} \right) \cdot \exp(-C_{25} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{C_{25} \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho_c}{\rho^2} \right) \right) + \\ & C_{24} \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{\rho^2} \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) + \left(\rho c - \frac{\rho_c^2}{\rho} \right) \cdot \exp(-C_{26} \cdot \Delta \rho^2 - C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{C_{26} \cdot \rho_c^2}{\rho^3} - \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho_c}{\rho^2} \right) \right) \end{aligned} \right] \cdot \frac{(FC)^2}{PM}, \quad C.125$$

onde o calor específico isobárico real é dado pela substituição da Eq. C.116 na Eq. C.47:

$$C_p = C_p^0 + T \cdot \left(\rho^1 \cdot R \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_2)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^2 \cdot R}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_3)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^3 \cdot R}{3} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_4)}{\partial T^2} \right)_\rho \right) +$$

$$T \cdot \left(\frac{\rho^4 \cdot R}{4} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_5)}{\partial T^2} \right)_\rho + \frac{\rho^5 \cdot R}{5} \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_6)}{\partial T^2} \right)_\rho + \left(\frac{R \cdot \left(\frac{\rho c^2}{2 \cdot C_{21}} - \frac{\rho c^2 \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2)}{2 \cdot C_{21}} \right)}{\rho c^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_7)}{\partial T^2} \right)_\rho \right) +$$

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

$$\begin{aligned}
 & T \cdot \left(\frac{R \cdot \left(\frac{\rho c^4}{2 \cdot C_{21}^2} - \frac{(\rho c^2 \cdot \rho^2 \cdot C_{21} + \rho c^4) \cdot \exp(-C_{21} \cdot \rho^2)}{2 \cdot C_{21}^2} \right)}{\rho c^4} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot b_8)}{\partial T^2} \right)_\rho + \\
 & C_{22} \cdot \rho^1 \cdot T \cdot R \cdot \left(\exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) + \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) + \right. \\
 & \left. \left(\frac{2 \cdot C_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \exp(-C_{27} \cdot \Delta T^2) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \right) + \\
 & C_{23} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-C_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{C_{25} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - C_{25}\right)}{2 \cdot C_{25} \cdot \rho c} \right) + \\
 & C_{23} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-C_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{C_{25} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - C_{25}\right)}{2 \cdot C_{25} \cdot \rho c} \right) + \\
 & C_{23} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-C_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot C_{25} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{C_{25} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - C_{25}\right)}{2 \cdot C_{25} \cdot \rho c} \right) + \\
 & C_{24} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-C_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{C_{26} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - C_{26}\right)}{2 \cdot C_{26} \cdot \rho c} \right) + \\
 & C_{24} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27} \cdot T}{T_c} - \frac{2 \cdot T^2 \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{2 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-C_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{C_{26} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - C_{26}\right)}{2 \cdot C_{26} \cdot \rho c} \right) + \\
 & C_{24} \cdot T \cdot \rho c \cdot R \cdot \left(\frac{2 \cdot C_{27}}{T_c} - \frac{4 \cdot T \cdot C_{27}}{T_c^2} \right) \cdot \left(\frac{-\exp\left(-C_{27} \cdot \Delta T^2 + \frac{2 \cdot C_{26} \cdot \rho c}{\rho} - \frac{C_{26} \cdot \rho c^2}{\rho^2} - C_{26}\right)}{2 \cdot C_{26} \cdot \rho c} \right) + \\
 & \frac{T}{\rho^2} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} - R,
 \end{aligned} \tag{C.126}$$

- Equação de Estado Sterner-Pitzer

A equação de estado SP é definida por (SANDLER, 1999):

$$p = R \cdot T \cdot \rho + R \cdot T \cdot a_1 \cdot \rho^2 + R \cdot T \cdot a_7 \cdot \rho^2 \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) + R \cdot T \cdot a_9 \cdot \rho^2 \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - R \cdot T \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2} \right), \quad \text{C.127}$$

onde a_i é uma função da temperatura, representada por combinações de diferentes termos polinomiais (detalhados no Capítulo II).

Para determinar a expressão da velocidade sônica para a equação de estado multiparamétrica Sterner-Pitzer utilizando a abordagem estudada por Kabelac (1998) é necessário obter a derivada da Eq. C.127 em relação ao volume molar à temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = R \cdot T + 2 \cdot \rho \cdot R \cdot T \cdot a_7 + R \cdot T \cdot a_7 \cdot (2 \cdot \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) + \rho^2 \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot (-a_8)) + R \cdot T \cdot a_9 \cdot (2 \cdot \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) + \rho^2 \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot (-a_{10})) - R \cdot T \cdot \left(\frac{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2 \cdot (2 \cdot a_3 \cdot \rho + 6 \cdot a_4 \cdot \rho^2 + 12 \cdot a_5 \cdot \rho^3 + 20 \cdot a_6 \cdot \rho^4)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) + R \cdot T \cdot \left(\frac{2 \cdot (a_3 \cdot \rho^2 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho^3 + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^4 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^5) \cdot (a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right), \quad \text{C.128}$$

A derivada da Eq. C.127 em relação á temperatura mantendo o volume molar constante é dada por:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho = \rho \cdot R + \rho^2 \cdot R \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_1)}{\partial T} \right)_\rho + R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_7)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - T \cdot a_7 \cdot \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_8)}{\partial T} \right)_\rho \right) + R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_9)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - T \cdot a_9 \cdot \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_{10})}{\partial T} \right)_\rho \right) -$$

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

$$R \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_3)}{\partial T} \right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_4)}{\partial T} \right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_5)}{\partial T} \right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_6)}{\partial T} \right)_\rho \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) +$$

$$R \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{2 \cdot (T \cdot a_3 + 2 \cdot T \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot T \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot T \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \cdot \left(\left(\frac{\partial a_2}{\partial T} \right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right),$$

C.129

Substituindo a Eq. C.128 e a Eq. C.129 na Eq. C.21, obtém-se a equação da velocidade sônica da abordagem estudada por Kabelac (1998) para a equação de estado Huang:

$$C^2 = R \cdot T + 2 \cdot \rho \cdot R \cdot T \cdot a_7 + R \cdot T \cdot a_7 \cdot \left(2 \cdot \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) + \rho^2 \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot (-a_8) \right) +$$

$$R \cdot T \cdot a_9 \cdot \left(2 \cdot \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) + \rho^2 \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot (-a_{10}) \right) -$$

$$R \cdot T \cdot \left(\frac{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2 \cdot (2 \cdot a_3 \cdot \rho + 6 \cdot a_4 \cdot \rho^2 + 12 \cdot a_5 \cdot \rho^3 + 20 \cdot a_6 \cdot \rho^4)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) +$$

$$R \cdot T \cdot \left(\frac{2 \cdot (a_3 \cdot \rho^2 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho^3 + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^4 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^5) \cdot (a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) +$$

$$\frac{T}{\rho^2 \cdot C_v} \cdot \left(\frac{\rho \cdot R + \rho^2 \cdot R \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_1)}{\partial T} \right)_\rho + R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_7)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - T \cdot a_7 \cdot \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_8)}{\partial T} \right)_\rho \right)}{R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_9)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - T \cdot a_9 \cdot \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_{10})}{\partial T} \right)_\rho \right)} \right) -$$

$$\frac{R \cdot T}{C_v} \cdot \left(\frac{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_3)}{\partial T} \right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_4)}{\partial T} \right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_5)}{\partial T} \right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_6)}{\partial T} \right)_\rho \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) +$$

$$\frac{R \cdot T}{C_v} \cdot \left(\frac{2 \cdot (T \cdot a_3 + 2 \cdot T \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot T \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot T \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \cdot \left(\left(\frac{\partial a_2}{\partial T} \right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right),$$

C.130

As derivadas do parâmetro a e do parâmetro $(T \cdot a)$ da EDE SP utilizadas nas Eqs. C.129 e C.130 são dadas por:

$$\left(\frac{\partial(a_i)}{\partial T}\right)_\rho = -\frac{4 \cdot c_{i,1}}{T^5} - \frac{2 \cdot c_{i,2}}{T^3} - \frac{c_{i,3}}{T^2} + c_{i,5} + 2 \cdot c_{i,6} \cdot T, \quad \text{C.131}$$

$$\left(\frac{\partial(T \cdot a_i)}{\partial T}\right)_\rho = -\frac{3 \cdot c_{i,1}}{T^4} - \frac{c_{i,2}}{T^2} + c_{i,4} + 2 \cdot c_{i,5} \cdot T + 3 \cdot c_{i,6} \cdot T^2, \quad \text{C.132}$$

onde $c_{i,j}$ são os parâmetros da EDE ajustáveis a dados experimentais, definidos no Capítulo II.

Para obter a expressão do calor específico isocórico real, Eq. C.49, para a equação de estado Sterner-Pitzer é necessária a segunda derivada $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\rho$ da Eq. C.127:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\rho &= \rho^2 \cdot R \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot a_1)}{\partial T^2}\right)_\rho + \\ &R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial^2(T \cdot a_7)}{\partial T^2}\right)_\rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_7)}{\partial T}\right)_\rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_8)}{\partial T}\right)_\rho + T \cdot a_7 \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot a_8)}{\partial T^2}\right)_\rho \right) \right) + \\ &R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial^2(T \cdot a_9)}{\partial T^2}\right)_\rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_9)}{\partial T}\right)_\rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_{10})}{\partial T}\right)_\rho + T \cdot a_9 \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot a_{10})}{\partial T^2}\right)_\rho \right) \right) - \\ &\left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(R \cdot \rho^2 \cdot \frac{\left((a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_3)}{\partial T}\right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_4)}{\partial T}\right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_5)}{\partial T}\right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_6)}{\partial T}\right)_\rho \right) \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) \right) + \\ &\left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(R \cdot \rho^2 \cdot \frac{2 \cdot (T \cdot a_3 + 2 \cdot T \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot T \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot T \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \cdot \left(\left(\frac{\partial a_2}{\partial T}\right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T}\right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T}\right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T}\right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T}\right)_\rho \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) \right), \end{aligned} \quad \text{C.133}$$

onde:

$$\left(\frac{\partial^2 a_i}{\partial T^2}\right)_\rho = \frac{20 \cdot c_{i,1}}{T^6} + \frac{6 \cdot c_{i,2}}{T^4} + \frac{2 \cdot c_{i,3}}{T^3} + 2 \cdot c_{i,6}, \quad \text{C.134}$$

$$\left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_i)}{\partial T^2} \right)_\rho = \frac{12 \cdot c_{i,1}}{T^5} + \frac{2 \cdot c_{i,2}}{T^3} + 2 \cdot c_{i,5} + 6 \cdot c_{i,6} \cdot T, \quad \text{C.135}$$

Desta forma, substituindo a Eq. C.133 na Eq. C.49 obtém-se a expressão do calor específico isocórico real para a equação de estado Huang:

$$\begin{aligned} C_v = C_v^0 + T \cdot & \left(\rho^2 \cdot R \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_1)}{\partial T^2} \right)_\rho + \right. \\ & \left. R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_7)}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot \left(\left(\frac{\partial (T \cdot a_7)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{\partial (T \cdot a_8)}{\partial T} \right)_\rho + T \cdot a_7 \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_8)}{\partial T^2} \right)_\rho \right) \right) \right) + \\ T \cdot R \cdot \rho^2 \cdot & \left(\left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_9)}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot \left(\left(\frac{\partial (T \cdot a_9)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{\partial (T \cdot a_{10})}{\partial T} \right)_\rho + T \cdot a_9 \cdot \left(\frac{\partial^2 (T \cdot a_{10})}{\partial T^2} \right)_\rho \right) \right) - \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \right) & T \cdot R \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \cdot \left(\left(\frac{\partial (T \cdot a_3)}{\partial T} \right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial (T \cdot a_4)}{\partial T} \right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial (T \cdot a_5)}{\partial T} \right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial (T \cdot a_6)}{\partial T} \right)_\rho \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) \right) + \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \right) & T \cdot R \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{2 \cdot (T \cdot a_3 + 2 \cdot T \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot T \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot T \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4) \cdot \left(\left(\frac{\partial a_2}{\partial T} \right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) \right) \right), \end{aligned} \quad \text{C.136}$$

Por outro lado, substituindo a diferencial $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$ da Eq. C.128 na Eq. C.45 obtém-se a expressão utilizada por Elizondo e Maddox (1989) para determinar a equação da velocidade sônica a partir da equação de estado Sterner-Pitzer:

Apêndice C - Expressões para o Cálculo da Velocidade Sônica: Dedução das Equações Utilizadas no Capítulo da Velocidade Sônica a partir de EDE.

$$c^2 = \frac{C_p}{C_v} \cdot \left(\begin{array}{l} R \cdot T + 2 \cdot \rho \cdot R \cdot T \cdot a_7 + R \cdot T \cdot a_7 \cdot (2 \cdot \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) + \rho^2 \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot (-a_8)) + \\ R \cdot T \cdot a_9 \cdot (2 \cdot \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) + \rho^2 \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot (-a_{10})) - \\ R \cdot \rho^2 \cdot \frac{\left((a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_3)}{\partial T} \right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_4)}{\partial T} \right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_5)}{\partial T} \right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_6)}{\partial T} \right)_\rho \right) \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) + \\ R \cdot T \cdot \left(\frac{2 \cdot (a_3 \cdot \rho^2 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho^3 + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^4 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^5) \cdot (a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) \end{array} \right) \quad \text{C.137}$$

onde o calor específico isobárico real é dado pela substituição da Eq. C.133 na Eq. C.47:

$$C_p = C_p^0 + T \cdot \left(\begin{array}{l} \rho^2 \cdot R \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot a_1)}{\partial T^2} \right)_\rho + \\ R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial^2(T \cdot a_7)}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) - \rho \cdot \exp(-a_8 \cdot \rho) \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_7)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_8)}{\partial T} \right)_\rho + T \cdot a_7 \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot a_8)}{\partial T^2} \right)_\rho \right) \right) \right) + \\ T \cdot R \cdot \rho^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial^2(T \cdot a_9)}{\partial T^2} \right)_\rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) - \rho \cdot \exp(-a_{10} \cdot \rho) \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_9)}{\partial T} \right)_\rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_{10})}{\partial T} \right)_\rho + T \cdot a_9 \cdot \left(\frac{\partial^2(T \cdot a_{10})}{\partial T^2} \right)_\rho \right) \right) - \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(T \cdot R \cdot \rho^2 \cdot \frac{\left((a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial(T \cdot a_3)}{\partial T} \right)_\rho + 2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_4)}{\partial T} \right)_\rho + 3 \cdot \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_5)}{\partial T} \right)_\rho + 4 \cdot \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial(T \cdot a_6)}{\partial T} \right)_\rho \right) \right)}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \right) \right) + \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(T \cdot R \cdot \rho^2 \cdot \frac{2 \cdot (T \cdot a_3 + 2 \cdot T \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot T \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot T \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_3 + 2 \cdot a_4 \cdot \rho + 3 \cdot a_5 \cdot \rho^2 + 4 \cdot a_6 \cdot \rho^3) \cdot (a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^2}{(a_2 + a_3 \cdot \rho + a_4 \cdot \rho^2 + a_5 \cdot \rho^3 + a_6 \cdot \rho^4)^4} \cdot \left(\left(\frac{\partial a_2}{\partial T} \right)_\rho + \rho \cdot \left(\frac{\partial a_3}{\partial T} \right)_\rho + \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial a_4}{\partial T} \right)_\rho + \rho^3 \cdot \left(\frac{\partial a_5}{\partial T} \right)_\rho + \rho^4 \cdot \left(\frac{\partial a_6}{\partial T} \right)_\rho \right) \right) \right) \right) + \\ \frac{T}{\rho^2} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} - R, \quad \text{C.138}$$

C.6 Conclusões

Neste apêndice, foram deduzidas as equações utilizadas no cálculo da velocidade sônica para cada equação de estado analisada nesta dissertação, bem como foram apresentadas correlações para as propriedades termodinâmicas relacionadas a esta variável como, por exemplo, as equações do calor específico a pressão constante e a volume constante, deduzidas para as equações de estado de SRK, Peng-Robinson, Huang, BMG e Sterner-Pitzer.

**Apêndice D - Unidades e Fatores de
Conversão de Diversas Grandezas para o
Sistema Internacional de Medidas**

Apêndice D - Unidades e Fatores de Conversão de Diversas Grandezas para o SI

As tabelas abaixo mostram unidades e fatores de conversão de diversas grandezas para o sistema internacional de medidas.

Tabela D.1 - Conversão de unidades inglesas de volume e de capacidade, para unidades SI (SMITH e VAN NESS, 2000)

Para converter de	para	multiplique por
Barril (EUA)	litros (l)	115,63
Barril (Inglaterra)	litros (l)	163,66
Barril de Petróleo (EUA)	litros (l)	158,98
galão (EUA)	metro ³ (m ³)	0,003785
galão (EUA)	litros (l)	3,785
galão (Inglaterra)	metro ³ (m ³)	0,0045459
galão (Inglaterra)	litros (l)	4,5459
gill	litros (l)	0,14206
pés ³	metro ³ (m ³)	0,02832
pés ³	litros (l)	28,32
pol ³	metro ³ (m ³)	0,00001639
pol ³	litros (l)	0,01639

Tabela D.2 - Conversão de unidades inglesas de massa, para unidades SI (SMITH e VAN NESS, 2000)

Para converter de	para	multiplique por
libra-massa avoirdupois (lbm)	quilograma (kg)	0,454
libra-massa troy	quilograma (kg)	0,373241
onça avoirdupois (oz)	quilograma (kg)	0,02835
onça troy	quilograma (kg)	0,031103 5
slug	quilograma (kg)	14,6

Tabela D.3 - Conversão de unidades inglesas ou usuais de pressão, para unidades SI
(SMITH e VAN NESS, 2000)

Para converter de	para	multiplique por
atmosfera (atm)	pascal (Pa)	101300,0
bar	pascal (Pa)	100000,0
dina/cm ²	pascal (Pa)	0,1
libra-força/pé ²	pascal (Pa)	47,88
libra-força/pol ² (psi)	pascal (Pa)	6895,0
milímetros Hg (mm Hg)	pascal (Pa)	133,3
polegada H ₂ O (pol H ₂ O)	pascal (Pa)	249,0
polegada Hg (pol Hg)	pascal (Pa)	5,248
quilograma-força/cm ² (kgf/cm ²)	pascal (Pa)	98066,5
torr	pascal (Pa)	133,3

Tabela D.4 - Conversão de unidades inglesas de trabalho, energia, calor, para unidades SI (SMITH e VAN NESS, 2000)

Para converter de	para	multiplique por
caloria (cal)	joule (J)	4,186
unidade térmica inglesa (BTU)	joule (J)	1055,0
Watt-hora (Wh)	joule (J)	3600,0
cavalo vapor-hora (CVh)	quilojoule (kJ)	2684,525
horse power-hora (HPh)	quilojoule (kJ)	2647,796
pé-libra-força (ft·lb)	joule (J)	1,356
quilograma-força·metro (kgf·m)	joule (J)	9,80665

Tabela D.5 - Conversão de unidades inglesas de velocidade, para unidades SI
(SMITH e VAN NESS, 2000)

Para converter de	para	multiplique por
quilômetros horários (km/h)	metro/segundo (m/s)	0,2778
milhas horárias (mile/h)	metro/segundo (m/s)	0,447
pés/segundo (ft/s)	metro/segundo (m/s)	0,3048

Tabela D.6 - Valores de Constante Universal dos Gases (SMITH e VAN NESS, 2000)

R	$= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $= 83,14 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ cm}^3 \text{ kPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $= 82,06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 62,356 \text{ cm}^3 \text{ torr mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $= 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1,986 \text{ btu lbmol}^{-1} \text{ R}^{-1}$ $= 0,7302 \text{ ft}^3 \text{ atm lbmol}^{-1} \text{ R}^{-1} = 10,73 \text{ ft}^3 \text{ psia lbmol}^{-1} \text{ R}^{-1}$ $= 1,545 \text{ ft lbf lbmol}^{-1} \text{ R}^{-1}$
---	--

Tabela D.7 - Resumo dos Fatores de Conversão Utilizados
(SMITH e VAN NESS, 2000)

Massa	$1 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$ $= 2,20462 \text{ lbm}$
Pressão	$1 \text{ bar} = 105 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 105 \text{ N m}^{-2}$ $= 10^5 \text{ Pa} = 10^2 \text{ KPa}$ $= 106 \text{ dina (cm}^{-2}\text{)}$ $= 0,986923 \text{ atm}$ $= 14,5038 \text{ psia}$ $= 750,061 \text{ torr}$
Volume	$1 \text{ m}^3 = 106 \text{ cm}^3$ $= 35,3147 \text{ ft}^3$
Densidade	$1 \text{ g cm}^{-3} = 103 \text{ Kg m}^{-3}$ $= 625,4278 \text{ lbm ft}^{-3}$
Energia	$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ N m}$ $= 1 \text{ m}^3 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ bar} = 10 \text{ cm}^3 \text{ bar}$ $= 9,86923 \text{ cm}^3 \text{ atm}$ $= 107 \text{ dina cm} = 107 \text{ erg}$ $= 0,239006 \text{ cal}$ $= 5,12197 \times 10^{-3} \text{ ft}^3 \text{ psia} = 0,737562 \text{ ft lbf}$ $= 9,47831 \times 10^{-4} \text{ (Btu)}$

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA
CEP: 40.210-630
Telefone: (71) 3283-9800
E-mail: pei@ufba.br
Home page: <http://www.pei.ufba.br>

