

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

André Nogara

**COMPARAÇÃO ENTRE RELAÇÕES PVT PARA A ESTIMATIVA
DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
(Tcc 2)

CURITIBA

2015

André Nogara

COMPARAÇÃO ENTRE RELAÇÕES PVT PARA A ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Proposta de Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi

CURITIBA

2015

RESUMO

Um problema que vem se tornando cada vez mais comum na indústria do petróleo e gás é a formação de hidratos gasosos em tubulações utilizadas para realizar a extração e transporte de gases. Esse trabalho pretende calcular as propriedades termodinâmicas de um sistema formado por gás natural e água utilizando as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng Robinson. Além disso, serão estudadas outras duas relações PVT, a equação CPA (*Cubic-Plus-Association*) e PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Fluid Theory*), com a finalidade de apresentar e compreender melhor essas duas teorias mais modernas.

Palavras-chave: equação de estado, Peng Robinson, Soave.

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a Proposta de Projeto de Pesquisa “Comparação entre relações PVT para a estimativa de propriedades termodinâmicas”, realizada pelo aluno André Nogara, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi
Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR
Orientador

Prof. Dr. Eduardo Matos Germer
Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR
Avaliador

Prof. Dr. Moises Alves Marcelino Neto
Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR
Avaliador

Curitiba, 02 de Dezembro de 2015

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 Representação da camada pré-sal.....	8
Figura 2.1 Imagem de uma tubulação obstruída por hidratos.....	13
Figura 2.2 Representação esquemática de uma cadeia rígida.....	27
Figura 3.1 Fluxograma do algoritmo para o cálculo das propriedades via equação SRK E PR.....	36
Figura 3.2 Fluxograma do algoritmo para o cálculo das propriedades via equação CPA.....	37
Figura 3.3 Fluxograma do algoritmo para o cálculo das propriedades via equação PC-SAFT.....	39
Figura 4.1 Gráfico do Volume Específico vs. Pressão à 2°C.....	42
Figura 4.1 Gráfico do Volume Específico vs. Pressão à 5°C.....	44
Figura 4.1 Gráfico do Volume Específico vs. Pressão à 12°C.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Equações para o cálculo da constante a.....	16
Tabela 2.2	Expressão para o cálculo das constantes na equação de Peng Robinson.....	19
Tabela 2.3	Expressões para o cálculo das constantes na equação CPA.....	21
Tabela 2.4	Esquemas Associativos.....	24
Tabela 2.5	Expressões para o cálculo da energia livre de Helmholtz (parcela de dispersão).....	31
Tabela 2.6	Expressões para o cálculo da pressão.....	32
Tabelas 2.7	Expressões para o cálculo das derivadas parciais da energia livre de Helmholtz.....	34
Tabela 4.1	Cálculo do Volume à 2 ^o C.....	41
Tabela 4.2	Cálculo do Volume à 5 ^o C.....	43
Tabela 4.3	Cálculo do Volume à 12 ^o C.....	45
Tabela 4.4	Desvio de Propriedades Adimensionais a 2 ^o C – Equação SRK.....	47
Tabela 4.5	Desvio de Propriedades Adimensionais a 2 ^o C – Equação SRK.....	48
Tabela 4.6	Desvio de Propriedades Adimensionais a 2 ^o C – Equação SRK.....	48
Tabela 4.7	Desvio de Propriedades Adimensionais a 2 ^o C – Equação PR.....	49
Tabela 4.8	Desvio de Propriedades Adimensionais a 2 ^o C – Equação PR.....	49
Tabela 4.9	Desvio de Propriedades Adimensionais a 2 ^o C – Equação PR.....	50
Tabela 4.10	Resumo das Relações PVT.....	51

LISTA DE SÍMBOLOS

ABREVIações E SIGLAS

SKR Soave-Redlich-Kwong

PR Peng Robinson

CPA *Cubic Plus Association*

SAFT *Statistical Associating Fluid Theory*

PC-SAFT *Perturbed Chain Statistical Fluid Theory*

LETRAS

A Energia Livre de Helmholtz

d diâmetro da substancia

g função de distribuição radial

G Energia Livre de Gibbs

H entalpia

k constante de Boltzmann

k_{ij} parâmetro de interação binária

m número de segmentos esféricos por cadeia

\bar{m} média de segmentos esféricos por cadeia

n número de mols

p pressão

R constante universal dos gases

S entropia

T temperatura

U energia interna

v volume molar

x_i fração molar do componente i

LETRAS GREGAS

μ potencial químico

φ coeficiente de fugacidade

Δ força associativa

ρ densidade molar

ε energia de interação entre os sítios das moléculas

β volume de associação entre os sítios das moléculas

σ diâmetro do segmento esférico

η fração de empacotamento molecular

SOBRESCRITOS

sat propriedade no ponto de saturação

res propriedade residual

id modelo do gás ideal

hc modelo cadeia rígida

hs modelo esfera rígida

disp interações de dispersão

assoc interações associativas

SUMARIO

1. Introdução.....	8
1.1 Contexto do Tema.....	8
1.2 Caracterização do Problema.....	9
1.3 Objetivos.....	10
1.4 Justificativa.....	10
2. Fundamentação Teórica.....	11
2.1 Função de Gibbs e Função de Helmholtz.....	11
2.2 Potencial Químico e Equilíbrio de Fases.....	11
2.3 Hidratos.....	12
2.4 Modelo do Gás Ideal.....	14
2.5 Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong.....	15
2.6 Equação de Estado de Peng Robinson.....	18
2.7 Equação CPA.....	20
2.8 Equação PC-SAFT.....	27
2.8.1 Cálculo da Energia Livre Helmholtz.....	28
2.8.2 Cálculo da Densidade.....	31
2.8.3 Cálculo da Pressão.....	31
2.8.4 Cálculo da Entalpia.....	32
2.8.5 Cálculo da Entropia.....	32
2.8.6 Cálculo do Potencial Químico.....	34
3. Metodologia.....	35
3.1 Equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng Robinson.....	35
3.2 Equação CPA.....	36
3.3 Equação PC-SAFT.....	38
4. Resultados e Discussões.....	41
4.1 Cálculo do Volume.....	41
4.2 Cálculo dos Desvios de Entalpia, Entropia e Energia de Gibbs.....	47
4.3 Comparação Entre as Relações PVT.....	50
5. Considerações Finais.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
APENDICÊ A - Cálculo das derivadas parciais em relação às frações molares da energia livre de Helmholtz, na equação de estado PC-SAFT.....	56

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto do Tema

Atualmente, as empresas responsáveis pela exploração de fontes de combustíveis como o petróleo e gás natural estão entrando em empreendimentos que apresentam grandes desafios técnicos e tecnológicos. No Brasil, a extração de petróleo realizada na camada pré-sal é um exemplo de operação com elevado grau de dificuldade.

O pré-sal é uma sequência de rochas formadas há mais de 100 milhões de anos. Nela foram se depositando grandes quantidades de matéria orgânica. Sobre essa camada, existe uma camada de sal de cerca de 2.000 metros de espessura que reteve toda a matéria orgânica, que submetida a ação de processos termoquímicos transformou-a em petróleo e gás natural (Petrobrás, 2015). Na figura 1.1 é mostrada uma ilustração da camada pré-sal.

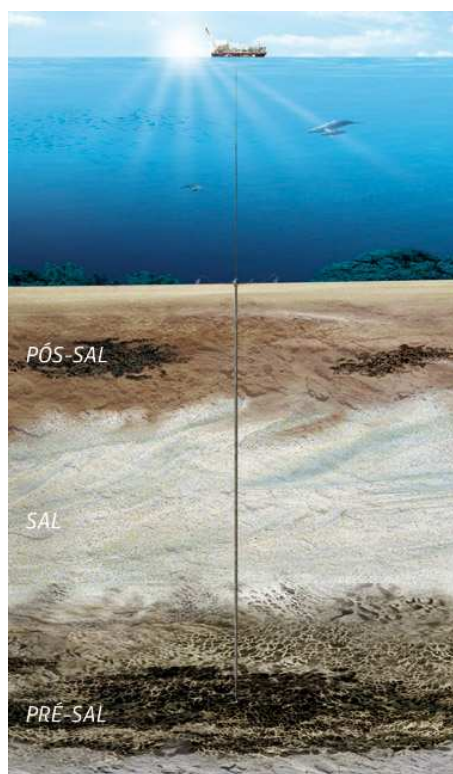


Figura 1.1 – Representação da camada pré-sal

(Fonte: Petrobrás, 2015)

Estima-se que a maioria das reservas do pré-sal estão a uma profundidade de aproximadamente 10.000 metros (Petrobrás, 2015). Um dos grandes desafios associados a atividades de perfuração a tal profundidade é a alta pressão.

Outra situação em que problemas operacionais e técnicos se agravam é na extração de petróleo e gás natural no Círculo Polar Ártico e no Mar do Norte. Nestes ambientes são as temperaturas extremamente baixas que dificultam as operações.

O presente trabalho estudará um sistema de gás natural. A extração dessa mistura de hidrocarbonetos é realizada após a perfuração de jazidas subterrâneas. Porém, para obter o produto é necessário separá-lo do óleo e água, num processo denominado separação trifásica. Tal procedimento demanda muita tecnologia e deve ser extremamente controlado para que se obtenha o gás livre de impurezas, mas, por melhor que seja executado, dificilmente será possível separar toda a água do gás.

A presença dessa água residual, sob as condições operacionais já mencionadas, como alta pressão e baixa temperatura, pode favorecer a formação de hidratos gasosos no interior das tubulações que são utilizadas para o transporte do gás.

1.2 Caracterização do Problema

Em situações práticas, durante a extração do gás, as variáveis menos complexas de serem obtidas são a pressão e a temperatura enquanto as outras propriedades do sistema como volume, entalpia, entropia, potencial químico e fugacidade não podem ser obtidas de forma trivial. Torna-se então necessário a utilização de relações PVT, muitas vezes mais conhecidas como equações de estado, para se obter todas as outras propriedades a partir de pressão e temperatura. E é justamente esta a proposta deste trabalho, calcular propriedades termodinâmicas que sirvam de subsídio para um estudo de equilíbrio de fases da mistura para prever sob quais condições de estado se formarão os hidratos.

1.3 Objetivos

O trabalho tem dois principais objetivos, o primeiro é calcular as seguintes propriedades termodinâmicas: volume específico, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs através de um software que foi implementado em linguagem de programação 'C'.

O segundo objetivo do trabalho é fazer uma compilação de diversos artigos sobre relações PVT mais modernas, são elas a CPA e PC-SAFT, com o intuito de discutir as diferenças apresentadas entre esses modelos e os que são mais amplamente utilizados.

1.4 Justificativa

O conhecimento das grandezas termodinâmicas de um sistema formado por gás natural e água é o primeiro passo para realizar o estudo do equilíbrio de fases e avaliar se ocorrerá ou não a formação de hidratos gasosos.

Na indústria do petróleo e gás, a formação desses compostos, tem se tornado um problema cada vez mais frequente e custoso, além de levar à impactos ambientais indesejáveis. Esse aumento de ocorrência de formação de hidratos nas atividades petrolíferas está associado aos desafios de perfurar em ambientes inóspitos, quando a pressão é excessiva (como na camada pré-sal) ou onde as temperaturas são muito baixas (por exemplo, Mar do Norte). Problemas como corrosão, entupimento de linhas, escoamento bifásico são potencializados (KONTOGEOORGIS e KARAKATSANI). Uma parada de unidade por formação de hidratos, por dia, envolve um custo de alguns milhões de dólares em manutenção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Função de Gibbs e Função de Helmholtz

Como mencionado a proposta deste trabalho é obter propriedades termodinâmicas que possibilitem o estudo do equilíbrio de fases na formação de hidratos.

Para analisar o equilíbrio de fases além das propriedades termodinâmicas mais usuais como pressão, volume, temperatura, entalpia e entropia, também são relevantes a energia livre de Gibbs e a energia livre de Helmholtz.

A energia livre de Gibbs (representada pela letra G) é definida através da seguinte relação:

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

Na equação acima, H representa a entalpia, T é a temperatura e S é a entropia. Outra propriedade termodinâmica é a energia livre de Helmholtz (A) que é definida através da seguinte relação:

$$A = U - TS \quad (2.2)$$

Na relação anterior, U é a energia interna, enquanto T e S representam a temperatura e entropia respectivamente.

Como pode ser observado nas relações anteriores, essas propriedades são definidas a partir de outras propriedades (energia interna, entalpia, entropia e temperatura), não estando relacionadas necessariamente a algum conceito físico (MORAN e SHAPIRO).

2.2 Potencial Químico e Equilíbrio de Fases

Para a análise de sistemas multicomponentes observa-se que dentre todas as propriedades a energia livre de Gibbs molar parcial é de extrema relevância. Essa função é denominada potencial químico do componente i e é definida através de:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (2.3)$$

Um sistema é considerado termodinamicamente em equilíbrio, se nele não se observa qualquer variação macroscópica quando isolado de sua vizinhança. Para um sistema com dois componentes com duas fases e não reagentes entre si pode-se afirmar que o sistema está em equilíbrio se o potencial químico de cada componente for igual nas duas fases, matematicamente temos:

$$\mu_A^I = \mu_A^{II} \text{ e } \mu_B^I = \mu_B^{II} \quad (2.4)$$

Esse raciocínio pode ser utilizado para sistemas com mais componentes e mais fases, porém deve ser adaptado, garantindo que os potenciais químicos de todas as fases dos componentes sejam iguais (MORAN e SHAPIRO).

2.3 Hidratos

Um dos principais problemas oriundos da formação de hidratos durante atividades de extração e perfuração é a obstrução das tubulações. Para exemplificar, na página seguinte a figura 2.1 está representando uma tubulação obstruída por hidratos.



Figura 2.1 – Imagem de uma tubulação obstruída por hidratos

(Fonte: polartrec, 2015)

A primeira publicação sobre hidratos foi feita por Davey (1881). Ele observou a formação de um composto de cor amarelada quando água e cloro eram colocados em contato sob temperaturas próximas à 0°C, ele, no entanto, não conseguiu determinar as propriedades físicas e químicas desse composto.

Vários estudos se sucederam porém, o primeiro trabalho relacionado diretamente com o setor industrial foi publicado por Hammersmidt (1934). Nesse estudo ele percebeu que a causa da obstrução de tubulações utilizadas no transporte de gás em meses de inverno era devido à formação de hidratos gasosos no interior das mesmas e não devido ao gelo, como se acreditava.

Após o estudo de Stackelberg (1954) sobre a formação de hidratos foi possível compreender melhor o que são esses compostos. Hidratos gasosos podem ser definidos como estruturas sólidas cristalinas que podem se formar quando coexistem gases de baixo peso molecular ou hidrocarbonetos (gás natural) e água. A formação ocorre em baixas temperaturas e altas pressões.

As ligações de hidrogênio das moléculas de água fazem com que se formem retículos cristalinos que para se tornarem estáveis englobam moléculas gasosas, existem três diferentes tipos de estrutura para os retículos cristalinos: I, II e H. O

parâmetro de maior influência na determinação da estrutura a ser formada é a molécula de gás que foi englobada.

Outro ponto relevante é a modelagem termodinâmica do hidrato, o qual pode ser estudado como um sistema de 3 fases, sendo elas:

- a) **Fase Alfa:** é a fase onde está presente a água do sistema.
- b) **Fase H:** que representa o retículo cristalino formado pelas moléculas de água.
- c) **Fase Gasosa:** onde se encontram as substâncias que podem vir a ser ocluídas.

2.4 Modelo do Gás Ideal

A primeira teoria desenvolvida para descrever o comportamento de gases foi o modelo do gás ideal. Porém a equação de estado dos gases perfeitos não fornece uma aproximação aceitável para todos os estados, principalmente em sistemas de alta pressão e de baixa temperatura, que são as condições de maior interesse nesse trabalho (MORAN e SHAPIRO).

A partir de estudos de diagramas generalizados de compressibilidade, observa-se que para estados onde a pressão p é pequena relativamente a pressão crítica e/ou a temperatura T é elevada em relação à temperatura crítica o fator de compressibilidade aproxima-se de um, e então obtém-se a **equação de estado de gás ideal**:

$$pv = RT \quad (2.5)$$

Na equação 2.5, v representa o volume molar da substância e R é a constante universal dos gases.

Para qualquer gás que tenha seu comportamento descrito pela equação de estado dos gases ideais, observa-se que sua energia interna e entalpia específica dependem apenas da temperatura. Tal fato foi registrado por Joule em 1843 após serem realizadas observações experimentais (MORAN e SHAPIRO).

$$u = u(T) \quad (2.6)$$

$$h = u(T) + RT \quad (2.7)$$

As equações (2.5), (2.6) e (2.7) combinadas resumem matematicamente o modelo do gás ideal. Tal modelo pode ser aplicado em pressões relativamente baixas uma vez que nessas situações a frequência de colisão entre as moléculas é pequena e as interações entre as mesmas podem ser desprezadas.

Porém para o sistema em análise nesse trabalho o fator de compressibilidade extrapola, significativamente, o valor unitário, sendo inviável uma aproximação de grandezas termodinâmicas através do modelo do gás ideal. Portanto torna-se fundamental a utilização de outras equações de estado.

2.5 Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong

Uma das equações que serão utilizadas é a equação de Soave-Redlich-Kwong. Esta formulação foi proposta por Soave em 1972 como uma modificação da equação de estado de Redlich-Kwong originalmente proposta em 1949. O modelo apresentado por Redlich e Kwong foi o primeiro a ter significativas aplicações no campo industrial, muito útil para aplicar correlações de equilíbrio líquido vapor, mas apresenta resultados não tão precisos quando utilizada para o cálculo de densidade de líquidos. Esse modelo carece de fundamentação teórica sendo de teor empírico, é classificada como uma equação de 'duas constantes' (EDMISTER e LEE).

Soave propôs a utilização do fator acêntrico e introduziu um parâmetro que considera o efeito da temperatura reduzida e com isso foram obtidos valores mais precisos para a entalpia. Esse modelo se mostrou bem-sucedido quando foi submetido a testes na academia e na indústria (EDMISTER e LEE). A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong é a seguinte:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)} \quad (2.8)$$

Para aplicar a equação anterior para o gás natural devem-se utilizar as regras de mistura, uma vez que o sistema em análise é uma mistura de componentes (hidrocarbonetos). A constante 'b' pode ser obtidas através das seguintes relações:

$$b = \sum_{i=1}^{NC} x_i b_i \quad (2.9)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (2.10)$$

Na equação (2.9) x representa a fração molar de cada componente e na relação (2.10) observa-se que a constante b depende da temperatura e da pressão crítica dos componentes.

Para o cálculo da constante 'a' são necessárias as seguintes relações:

Tabela 2.1 – Equações para o calculo da constante 'a'

$a = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	(2.11)
$a_i = a_{ci} \alpha_i$	(2.12)
$a_{ci} = 0,42748 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}$	(2.13)
$\alpha_i^{0,5} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0,5})$	(2.14)
$m_i = 0,48 + 1,574 \omega_i - 0,176 \omega_i^2$	(2.15)

Na equação (2.15) o termo ω representa o fator acêntrico do componente i , e é definido por:

$$\omega_i = -1,0 - \log \left(\frac{p_i^{sat}}{p_{ci}} \right) \quad (2.16)$$

O termo p_i^{sat} representa a pressão de saturação à temperatura T_i^{sat} do componente i e p_{ci} é a pressão critica de cada componente. Um termo relevante é o

parâmetro de interação binária k_{ij} presente na relação (2.11). Esse parâmetro descreve as interações físicas entre as moléculas dos gases.

A equação de estado pode também ser escrita em função do fator de compressibilidade, através da seguinte equação cúbica:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2.17)$$

As constantes A e B são definidas por:

$$A = \frac{ap}{(RT)^2} \quad (2.18)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (2.19)$$

A entalpia (H) é definida como desvio do valor que assumiria se fosse considerado o modelo de gás ideal e é adimensional (H^*):

$$\frac{H - H^*}{RT} = Z - 1 - \frac{A}{B} \left[1 - \frac{1}{a} T \frac{da}{dT} \right] \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (2.20)$$

Da mesma forma, o desvio de entropia adimensional é calculado através da relação:

$$\frac{S - S_0^*}{R} + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \ln(Z - B) + \frac{A}{B} \left[\frac{1}{a} T \frac{da}{dT} \right] \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (2.21)$$

O coeficiente de fugacidade é definido por:

$$\ln \varphi_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1)B_i - \frac{A}{B} [A_i - B_i] \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (2.22)$$

As constantes que aparecem nas equações (2.20), (2.21) e (2.22) são:

$$T \frac{da}{dT} = - \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j m_j \sqrt{a_i a_{cj} T_{rj}} (1 - k_{ij}) \quad (2.23)$$

$$A_i = \frac{1}{a} \left[2\sqrt{a_i} \sum_{j=1}^{NC} x_j a_j^{0.5} (1 - k_{ij}) \right] \quad (2.24)$$

$$B_i = \frac{b_i}{b} \quad (2.25)$$

2.6 Equação de Estado de Peng Robinson

A equação de estado de Peng Robinson foi proposta em 1976, e da mesma forma que a equação de Soave-Redlich-Kwong, é classificada como uma equação de 'duas constantes'. Essa equação é amplamente utilizada na indústria do petróleo, pois fornece bons resultados principalmente quando analisando o gás natural. Por outro lado, torna-se não tão precisa para substâncias que contenham moléculas polares e sistemas que apresentam a capacidade de ligar-se em pontes de hidrogênio. (Peng, D. Y, e Robinson, D. B., 1976).

A equação de Peng-Robinson tem a seguinte forma:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (2.26)$$

A relação acima pode também ser escrita em função do fator de compressibilidade:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.27)$$

Para misturas as constantes nas equações (2.26) e (2.27) são apresentadas na tabela 2.2:

Tabela 2.2 – Expressões para o cálculo das constantes na equação de Peng-Robinson

$b = \sum_{i=1}^{NC} x_i b_i$	(2.9)
$b_i = 0,077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$	(2.28)
$a = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	(2.11)
$a_i = a_{ci} \alpha_i$	(2.12)
$a_{ci} = 0,457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}$	(2.29)
$\alpha_i^{0,5} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0,5})$	(2.14)
$m_i = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2$	(2.30)
$A = \frac{ap}{(RT)^2}$	(2.18)
$B = \frac{bp}{RT}$	(2.19)

Vale notar que algumas relações são as mesmas utilizadas na equação de Soave-Redlich-Kwong.

Para calcular o desvio de entalpia adimensional utiliza-se a seguinte relação:

$$\frac{H - H^*}{RT} = Z - 1 - \frac{A}{2^{1,5} B} \left[1 - \frac{1}{a} T \frac{da}{dT} \right] \ln \left[\frac{Z + (2^{0,5} + 1)B}{Z - (2^{0,5} - 1)B} \right] \quad (2.31)$$

O desvio de entropia adimensional é definido por:

$$\frac{S - S_0^*}{R} + \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \ln(Z - B) + \frac{A}{2^{1,5}B} \left(\frac{1}{a} T \frac{da}{dT}\right) \ln \left[\frac{Z + (2^{0,5} + 1)B}{Z - (2^{0,5} - 1)B} \right] \quad (2.32)$$

E por fim, o coeficiente de fugacidade é dado por:

$$\ln\varphi_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1)B_i - \frac{A}{2^{1,5}B} (A_i - B_i) \ln \left[\frac{Z + (2^{0,5} + 1)B}{Z - (2^{0,5} - 1)B} \right] \quad (2.33)$$

Nestas três equações acima, as constantes A_i , B_i e $T \frac{da}{dT}$ são calculadas através das expressões (2.24), (2.25) e (2.23) respectivamente (idênticas às utilizadas na equação de Soave).

2.7 Equação CPA (*Cubic-Plus-Association*)

A equação CPA difere das equações mencionadas até aqui, uma vez que não apresenta um teor puramente empírico, mas sim, apresenta maior embasamento teórico para descrever as interações intermoleculares. A equação CPA tinha como maior objetivo fornecer aproximações mais precisas para componentes com interações associativas, principalmente, ligações de hidrogênio. Em misturas multi-componentes, as interações associativas podem ser de dois tipos: auto-associativas, quando as ligações de hidrogênio ocorrem entre moléculas do mesmo componente, ou de associação cruzada, quando as ligações de hidrogênio formam-se entre moléculas de componentes diferentes. Para demonstrar a relevância desse tipo de ligação, verifica-se que se não existissem as ligações de hidrogênio a água seria um gás, e não líquido, a temperatura ambiente (Kontogeorgis *et al.*, 1996).

Esse modelo foi apresentado por Kontogeorgis e outros pesquisadores em 1996 (Kontogeorgis *et al.*, 1996), e a equação é composta por duas parcelas, a primeira para descrever as interações físicas entre as moléculas (colisões), cuja descrição é feita pela equação de Soave-Redlich-Kwong, e a segunda descreve as interações associativas, utilizando a teoria SAFT (*Statistical Associating Fluid*

Theory) (Huang e Radosz, 1990). Em termos da pressão, e para misturas, a equação CPA é fornecida através da seguinte expressão:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{j=1}^{nc} \rho_j \sum_{A_j} \left[\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \quad (2.34)$$

As expressões utilizadas para o cálculo das constantes a e b são apresentadas na tabela 2.3:

Tabela 2.3 - Expressões para o cálculo das constantes na equação CPA

$a = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	(2.11)
$a_i = a_{0i} \left[1 + c_{1i} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2$	(2.35)
$b = \sum_{i=1}^{NC} x_i b_i$	(2.9)

As expressões para o cálculo das constantes a e b tem a mesma forma das utilizadas para a equação de Soave-Redlich-Kwong, mas apresentam três parâmetros diferentes que devem ser determinados empiricamente para cada componente puro, são eles a_{0i} , b_i e c_{1i} . Na equação (2.34) o terceiro termo é o elemento que descreve as interações associativas. A variável X^A representa a fração molar do componente não ligada através do "sítio" A, e é definido por:

$$X^{A_i} = \left(1 + \rho \sum_{j=1}^{nc} \sum_B X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (2.36)$$

Nessa equação nota-se que deve ser realizado um somatório em todos os sítios B de cada componente e o termo Δ representa a força associativa, que pode ser calculada por:

$$\Delta^{A_i B_j} = g \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT} \right) - 1 \right] b \beta^{A_i B_j} \quad (2.37)$$

O termo g na expressão (2.37) é a função de distribuição radial no ponto de contato, e é comumente aproximada pela equação de Carnahan-Starling para esferas rígidas:

$$g = \frac{2 - \frac{b}{4v}}{2 \left(1 - \frac{b}{4v} \right)^3} \quad (2.38)$$

Os termos ε e β são parâmetros que representam a energia de interação e o volume de associação entre o sítio A da molécula i com o sítio B da molécula j respectivamente. Para misturas são definidos por:

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i} \beta^{B_j}} \quad (2.39)$$

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i} + \varepsilon^{B_j}}{2} \quad (2.40)$$

Os parâmetros β^{A_i} e ε^{B_i} são referentes aos valores da energia de interação e volume de associação quando estão auto-associados através do respectivo sítio.

Apresentada a definição de função de distribuição radial, é importante mencionar que a equação CPA pode ser reescrita da seguinte forma:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_{i=1}^{NC} x_i \sum_{A_j} (1 - X^{A_j}) \quad (2.41)$$

De forma geral, para descrever um sistema são necessários os seguintes parâmetros: a_0, b_i, c_1, ϵ e β , porém quando o componente em análise for não associativo os dois últimos não existem.

Da mesma forma que nas duas equações de estado já apresentadas outras propriedades termodinâmicas podem ser calculadas, e também foram definidas como desvio do valor de gás ideal (representado pelo sobrescrito '*'). Para a energia livre de Helmholtz foi proposta a seguinte equação (Chapman *et al.*, 1990).

$$\frac{A - A^*}{RT} = \ln(X^A) - \frac{X^A}{2} + \ln(X^B) - \frac{X^B}{2} + 1 \quad (2.42)$$

Para o potencial químico Michelsen e Hendricks (2001) apresentaram a seguinte relação:

$$\mu = \mu^{SRK} + \sum_{A_i} \ln(X_{A_i}) - \frac{1}{2} \sum_{A_i} x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \frac{\partial \ln g}{\partial x_i} \quad (2.43)$$

Eliminando a derivada parcial em relação à fração molar na equação (2.43) temos:

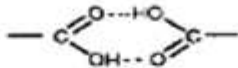


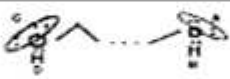
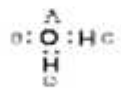
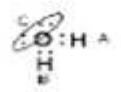
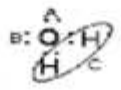
$$\frac{\partial \ln g}{\partial x_i} = \frac{0,475 b_i}{v - 0,475 b_i} \quad (2.44)$$

O coeficiente de fugacidade é determinado através da seguinte expressão:

$$\ln \varphi_i = \frac{\mu}{RT} - \ln Z \quad (2.45)$$

Como mencionado no início deste tópico sobre a equação CPA, o principal objetivo da equação é fornecer melhores aproximações para compostos associativos. Ao observar a equação (2.36) percebe-se que é necessário modelar as interações entre os sítios de associação. A proposta apresentada por Huang e Radosz (1990) foi considerar que uma molécula pode ser não associada, ou apresentar sítios de associação que podem doar ou receber elétrons. A tabela 2.4 apresenta alguns esquemas associativos.

Tabela 2.4 – Esquemas Associativos

Espécie	Fórmula	Tipo
Ácidos		1A
Álcoois		3B
		2B
Glicol		4C
Água		4C
		3B
		2B

2.7.1 Aplicação da Equação CPA sob Esquema de Associação 4C

Embora neste trabalho não sejam calculadas propriedades termodinâmicas utilizando a equação CPA, será deduzido um método para o cálculo das mesmas.

Como a mistura em análise contém água o esquema de associação escolhido para esse trabalho foi o 4C. Nesse esquema são considerados 4 sítios de associação por molécula. Dessa forma a equação (2.36) pode ser escrita da seguinte forma:

$$X^A = (1 + \rho \sum_{B=1}^4 X^B \Delta^{AB})^{-1} \quad (2.46)$$

Desenvolvendo-se as expressões de ε, β e Δ chega-se a conclusão que $X^1 = X^2 = X^3 = X^4$ e pode ser escrita em função da densidade e da força associativa:

$$X^1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8\Delta\rho}}{4\Delta\rho} \quad (2.47)$$

A partir da relação (2.47) pode-se chegar a uma expressão para compostos com esquema de associação 4C substituindo-a na equação (2.34), obtendo:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} 4\rho \left[\frac{1}{X^1} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^1}{\partial \rho} \quad (2.48)$$

Como podemos observar nas equações (2.47) e (2.48), ao ser determinado o termo X^A em função da densidade e da força de associação, temos uma expressão que contém como variáveis apenas pressão, temperatura e volume. Como na situação problema desse trabalho assume-se que pressão e temperatura são conhecidas, pode-se calcular o volume.

Para executar esse cálculo é necessária a utilização de um método numérico. Será demonstrada a aplicação do método de Newton-Raphson. Um requisito para utilizar métodos numéricos é o conhecimento de um ponto inicial para a variável

desejada. Como a equação CPA é um aprimoramento da equação Soave-Redlich-Kwong o sugere-se estimar o valor inicial como o calculado via equação SRK. O passo a passo para a aplicação do método é o seguinte:

1 – Escrever a equação desejada como função objetiva:

$$f(v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} 4\rho \left[\frac{1}{X^1} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^1}{\partial \rho} - p \quad (2.49)$$

2 – Sabe-se que $f(v) \approx 0$

3 – Aproximação inicial (v_0) obtida via equação SRK.

4 – Calcular $f'(v_0)$

5 – A derivada deve ser calculada de forma numérica através das diferenças centrais, utilizando um incremento da ordem de $e = 10^{-5}$

$$f'(v_0) = \frac{f(v_0 + e) - f(v_0 - e)}{2e} \quad (2.50)$$

6 – Calcula-se o novo valor para o volume

$$v_{novo} = v_0 - \frac{f(v_0)}{f'(v_0)} \quad (2.51)$$

7 – O processo iterativo deve ser repetido até um critério de convergência (crt).

Sugere-se que o mesmo seja da ordem de 10^{-12} .

$$\frac{f(v_0)}{f'(v_0)} < crt \quad (2.52)$$

Uma vez calculado o volume tem-se todas as variáveis necessárias para calcular a determinação do fator de compressibilidade:

$$Z = Z^{SRK} + Z^{assoc} \quad (2.53)$$

Na equação acima Z^{SRK} é o fator de compressibilidade calculado pelo modelo de Soave e Z^{assoc} é uma correção para considerar as interações associativas, calculado por:

$$Z^{assoc} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{j=1}^{nc} \rho_j \sum_{A_j} \left[\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \quad (2.54)$$

2.8 Equação PC-SAFT (*Perturbed Chain - Statistical Associating Fluid Theory*)

A equação PC-SAFT, proposta por Gross e Sadowski em 2001, é uma versão modificada do modelo SAFT. A principal motivação desses modelos é descrever as interações intermoleculares com a maior precisão possível. Além da equação PC-SAFT foram sugeridas várias outras equações modificadas como, por exemplo, a LJ-SAFT e a VR-SAFT. A diferença entre essas diferentes teorias está em como é feita a descrição das forças intermoleculares (qual teoria de perturbação foi usada) e no modelo molecular. As primeiras modificações da teoria SAFT consideram as moléculas esferas rígidas, enquanto a PC-SAFT descreve o sistema como uma cadeia rígida composta por segmentos esféricos (Gross e Sadowski, 2001). Na figura 2.2 estão ilustrados os modelos moleculares e representadas as interações intermoleculares.

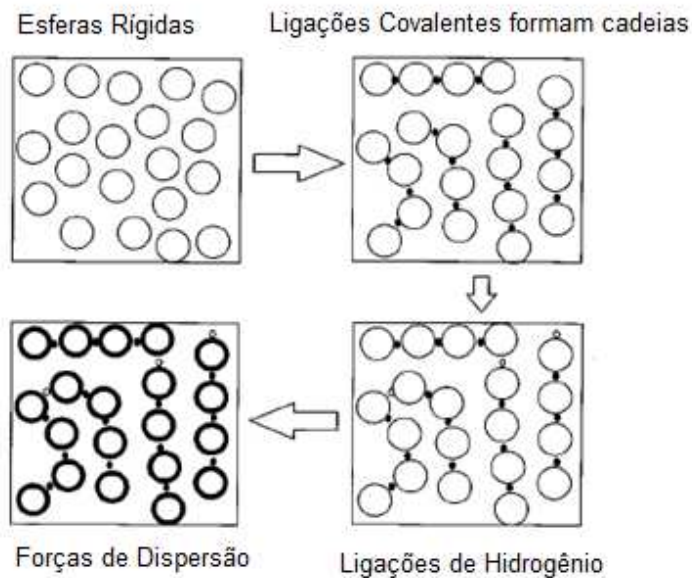


Figura 2.2 – Representação esquemática de uma cadeia rígida

(Fonte: Adaptado de Economidou, I, G, 2002)

Na figura 2.2, o quadro superior esquerdo representa as esferas rígidas do modelo SAFT, no superior direito observam-se as cadeias rígidas compostas por segmentos esféricos (formadas pela ação de ligações covalentes) do modelo PC-SAFT. Nos dois quadros inferiores são observadas as forças intermoleculares. A da direita é uma força de associação (ligação de hidrogênio) e a da esquerda é uma força de dispersão (atração ou repulsão).

A equação PC-SAFT, escrita em função do fator de compressibilidade é:

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{assoc} \quad (2.55)$$

A modelagem observada na equação (2.55) é feita como uma contribuição de gás ideal ($Z^{id} = 1$), cadeia rígida (Z^{hc}), interações de dispersão (Z^{disp}) e associativas (Z^{assoc}).

Diferentemente das equações de estado apresentadas até aqui, o cálculo das propriedades termodinâmicas através dessa teoria não é trivial, isso ocorre porque os modelos que descrevem as contribuições de cadeia rígida, dispersão e

associação são relativamente complexos. Outra dificuldade envolvida é a necessidade de utilizar constantes que não são de fácil obtenção, como por exemplo, diâmetro de segmentos esféricos e parâmetros de energia.

O ponto de partida para o cálculo das grandezas termodinâmicas é determinar a energia livre de Helmholtz residual A^{res} , e então, as outras propriedades podem ser obtidas a partir de operações de derivação. Nas equações que serão apresentadas a seguir o símbolo ($\tilde{}$) será usado para representar propriedades reduzidas.

2.8.1 Cálculo da Energia Livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz reduzida é definida pela seguinte expressão:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{nkT} \quad (2.56)$$

Na equação (2.56) n é o número de mols e k é a constante de Boltzmann. A energia livre de Helmholtz residual é calculada através da expressão:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \quad (2.57)$$

A contribuição de cadeia rígida é dada pela seguinte equação:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i(m_i - 1) \ln(g_{ii}^{hs}) \quad (2.58)$$

Na expressão acima x_i é a fração molar do componente i , m_i representa o número de segmentos esféricos por cadeia, \bar{m} é a média de segmentos por cadeia e é definido por:

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (2.59)$$

A energia livre de Helmholtz para a esfera rígida é:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1\xi_2}{(1-\xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1-\xi_3) \right] \quad (2.60)$$

A função de distribuição radial é determinada através da seguinte relação:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1-\xi_3)^3} \quad (2.61)$$

A variável ξ , presente nas equações (2.60) e (2.61) e que também será utilizada em expressões utilizadas para o cálculo de outras propriedades, é definida por:

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad \text{onde } n \in \{0,1,2,3\} \quad (2.62)$$

Na expressão (2.62) d_i está representando o diâmetro da substância, que sob uma determinada condição de temperatura é calculada da seguinte forma:

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0,12 \exp\left(-3 \frac{\epsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (2.63)$$

A variável ϵ_i é um parâmetro de energia (valor obtido experimentalmente) e σ_i é o diâmetro do segmento esférico (não varia com a temperatura).

Uma vez determinada a contribuição de cadeia rígida, através das equações (2.58) a (2.63), é necessário calcular a parcela de dispersão. Na tabela (2.5) estão as expressões necessárias para obter esse valor:

**Tabela 2.5 – Expressões para o cálculo da energia livre de Helmholtz
(parcela de dispersão)**

$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1 \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m}C_1 I_2 \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}$	(2.64)
$C_1 = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)$	(2.65)
$\overline{m^2 \epsilon \sigma^3} = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3$	(2.66)
$\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3$	(2.67)
$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i$	(2.68)
$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i$	(2.69)
$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i}$	(2.70)
$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i}$	(2.71)

Na tabela acima $a_{0i}, a_{1i}, a_{2i}, b_{0i}, b_{1i}$ e b_{2i} são constantes e η é a fração de empacotamento molecular, definida por:

$$\eta = \xi_3 \quad (2.72)$$

2.8.2 Cálculo da Densidade

O cálculo da densidade de um sistema é feito através de um processo iterativo no qual é definido um valor de partida para a fração de empacotamento molecular (para a fase de vapor um valor razoável é $\eta = 10^{-10}$ e então esse valor deve ser ajustado até que a pressão calculada seja igual à pressão do sistema:

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta \left(\sum_i x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \quad (2.73)$$

2.8.3 Cálculo da Pressão

Para calcular a pressão deve se utilizar as equações na tabela (2.6):

Tabela 2.6 – Expressões para o cálculo da pressão

$p = ZkT\rho \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{m} \right)^3$	(2.74)
$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp}$	(2.75)
$Z^{hc} = \bar{m}Z^{hs} - \sum_i x_i(m_i - 1)(g_{ii}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$	(2.76)
$\rho \frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial \rho} = \frac{\xi_3}{(1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{6\xi_2 \xi_3}{(1 - \xi_3)^3} \right) + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left(\frac{4\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} + \frac{6\xi_2^2 \xi_3}{(1 + \xi_3)^4} \right)$	(2.77)
$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \rho} \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} \left[C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \rho} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}$	(2.78)
$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \rho} = \sum_{j=0}^6 a_j(\bar{m})(j+1)\eta^j$	(2.79)
$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \rho} = \sum_{j=0}^6 b_j(\bar{m})(j+1)\eta^j$	(2.80)
$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \left(\bar{m} \frac{-4\eta^2 + 20\eta + 8}{(1 - \eta)^5} + (1 - \bar{m}) \frac{2\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^3} \right)$	(2.81)

Para determinar as constantes $a_j(\bar{m})$ e $b_j(\bar{m})$ devem ser utilizadas as equações (2.70) e (2.71) que foram apresentadas na tabela 2.5.

2.8.4 Cálculo da Entalpia

A entalpia molar residual é uma função da energia livre de Helmholtz e da temperatura, definida através da seguinte relação:

$$\hat{h}^{res} = -T \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + (Z - 1) \quad (2.82)$$

2.8.5 Cálculo da entropia

A entropia molar residual de gás é definida por:

$$\frac{\hat{s}^{res}(P, T)}{R} = -T \left[\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + \frac{\tilde{a}^{res}}{T} \right] + \ln(Z) \quad (2.83)$$

A derivada parcial presente nas equações (2.82) e (2.83) deve ser calculada como uma soma de uma contribuição de cadeia rígida e outra de dispersão:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} \quad (2.84)$$

Para calcular as duas derivadas parciais presentes no lado direito da igualdade na equação (2.84) é necessário definir outras duas derivadas parciais:

$$d_{i,T} = \frac{\partial d_i}{\partial T} = \sigma_i \left(3 \frac{\epsilon_i}{kT^2} \right) \left[-0,12 \exp \left(-3 \frac{\epsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (2.85)$$

$$\xi_{n,T} = \frac{\partial \xi}{\partial T} = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i n d_{i,T} (d_i)^{n-1} \quad \text{onde } n \in \{1,2,3\} \quad (2.86)$$

Apresentadas essas duas últimas derivadas parciais, pode-se então prosseguir para as contribuições de cadeia rígida e de dispersão:

Tabela 2.7 – Expressões para o cálculo das derivadas parciais da energia livre de Helmholtz

$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial T}\right)_{\rho, x_i} = \bar{m} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial T}\right)_{\rho, x_i} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial T}\right)_{\rho, x_i}$	(2.87)
$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial T}\right)_{\rho, x_i} &= \frac{\xi_{3,T}}{(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{1}{2} d_{i,T}\right) \frac{3\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{1}{2} d_i\right) \left(\frac{3\xi_{2,T}}{(1-\xi_3)^2} + \frac{6\xi_2 \xi_{3,T}}{(1-\xi_3)^3}\right) \\ &+ \left(\frac{1}{2} d_i d_{i,T}\right) \frac{2\xi_2^2}{(1-\xi_3)^3} + \left(\frac{1}{2} d_i\right)^2 \left(\frac{4\xi_2 \xi_{2,T}}{(1-\xi_3)^3} + \frac{6\xi_2^2 \xi_{3,T}}{(1-\xi_3)^4}\right) \end{aligned}$	(2.88)
$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial T}\right)_{\rho, x_i} = -2\pi\rho \left(\left(\frac{\partial I_1}{\partial T}\right) - \frac{I_1}{T}\right) \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} \left[\left(\frac{\partial C_1}{\partial T}\right) I_2 + C_1 \left(\frac{\partial I_2}{\partial T}\right) - 2C_1 \frac{I_2}{T}\right] \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}$	(2.89)
$\left(\frac{\partial I_1}{\partial T}\right) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) i \xi_{3,T} \eta^{i-1}$	(2.90)
$\left(\frac{\partial I_2}{\partial T}\right) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) i \xi_{3,T} \eta^{i-1}$	(2.91)
$\left(\frac{\partial C_1}{\partial T}\right) = \xi_{3,T} C_2$	(2.92)

As funções $a_i(\bar{m})$ e $b_i(\bar{m})$ presentes na tabela (2.7) são calculadas através das relações (2.70) e (2.71).

2.8.6 Cálculo do Potencial Químico

O potencial químico pode ser determinado através da seguinte expressão:

$$\frac{\mu^{res}(T, v)}{kT} = \tilde{a}^{res} + (Z - 1) + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k}\right) - \sum_{j=1}^{NC} \left[x_j \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_j}\right) \right] \quad (2.93)$$

O cálculo da derivada parcial em relação à fração molar é:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k}\right) = \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right) + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k}\right) \quad (2.94)$$

As expressões utilizadas para calcular $\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right)$ e $\left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k}\right)$ são relativamente complexas, por isso optou-se por apresentá-las no apêndice A.

3 METODOLOGIA

O objetivo deste tópico é demonstrar como foi implementado o programa computacional utilizado para determinar as propriedades termodinâmicas através das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng Robinson.

Também serão apresentadas sugestões de algoritmos a serem utilizados para resolver o problema através das outras duas relações PVT apresentadas, a CPA e PC-SAFT. Analisando essas duas últimas equações concluiu-se que uma das grandes dificuldades em utiliza-las é o conhecimento de algumas constantes experimentais, portanto serão apresentados os valores de algumas dessas constantes para diversas substâncias.

Como o interesse é possibilitar que o usuário avalie em que condições de estado serão formados os hidratos gasosos, o sistema que será estudado é o de gás natural e água. O gás natural é uma mistura de vários hidrocarbonetos, mas nesse trabalho, por questões de simplificação, será modelado como metano. A proporção de massa molar na mistura será de 98% de metano e 2% de água.

3.1 Equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson

O raciocínio utilizado para obter as grandezas termodinâmicas através dessas duas equações é o mesmo, pois as duas são equações cúbicas e diferem apenas nas expressões usadas para o cálculo de suas constantes, portanto o algoritmo utilizado foi o mesmo para as duas. Na figura a seguir está representado o algoritmo:

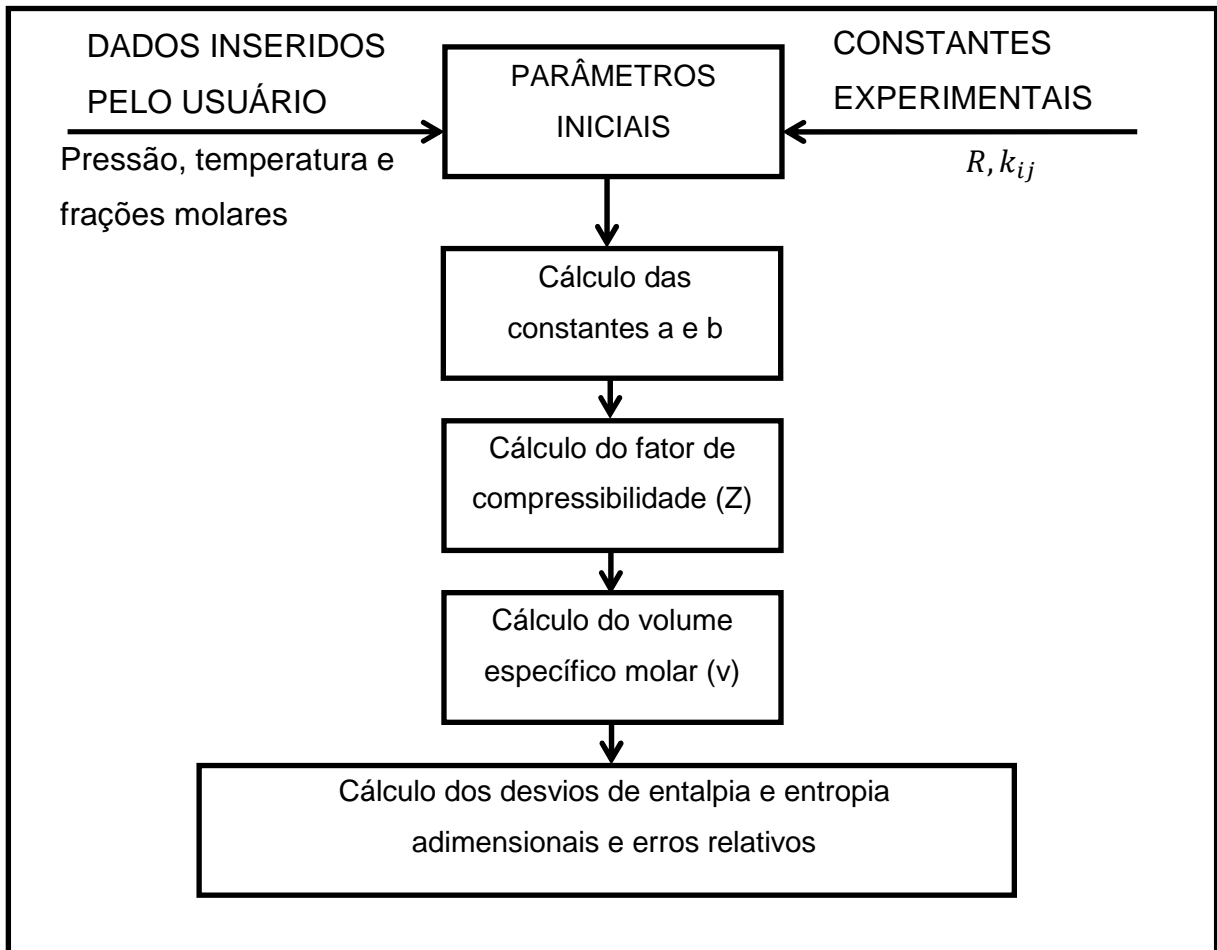


Figura 3.1 – Fluxograma do algoritmo para o cálculo das propriedades via equação SRK e PR

3.2 Equação CPA

O algoritmo sugerido para calcular as propriedades termodinâmicas via equação CPA é similar ao utilizado na equação de Soave-Redlich-Kwong, isso ocorre, pois a diferença é o termo para calcular as forças de associação. O algoritmo é representado na figura seguinte:

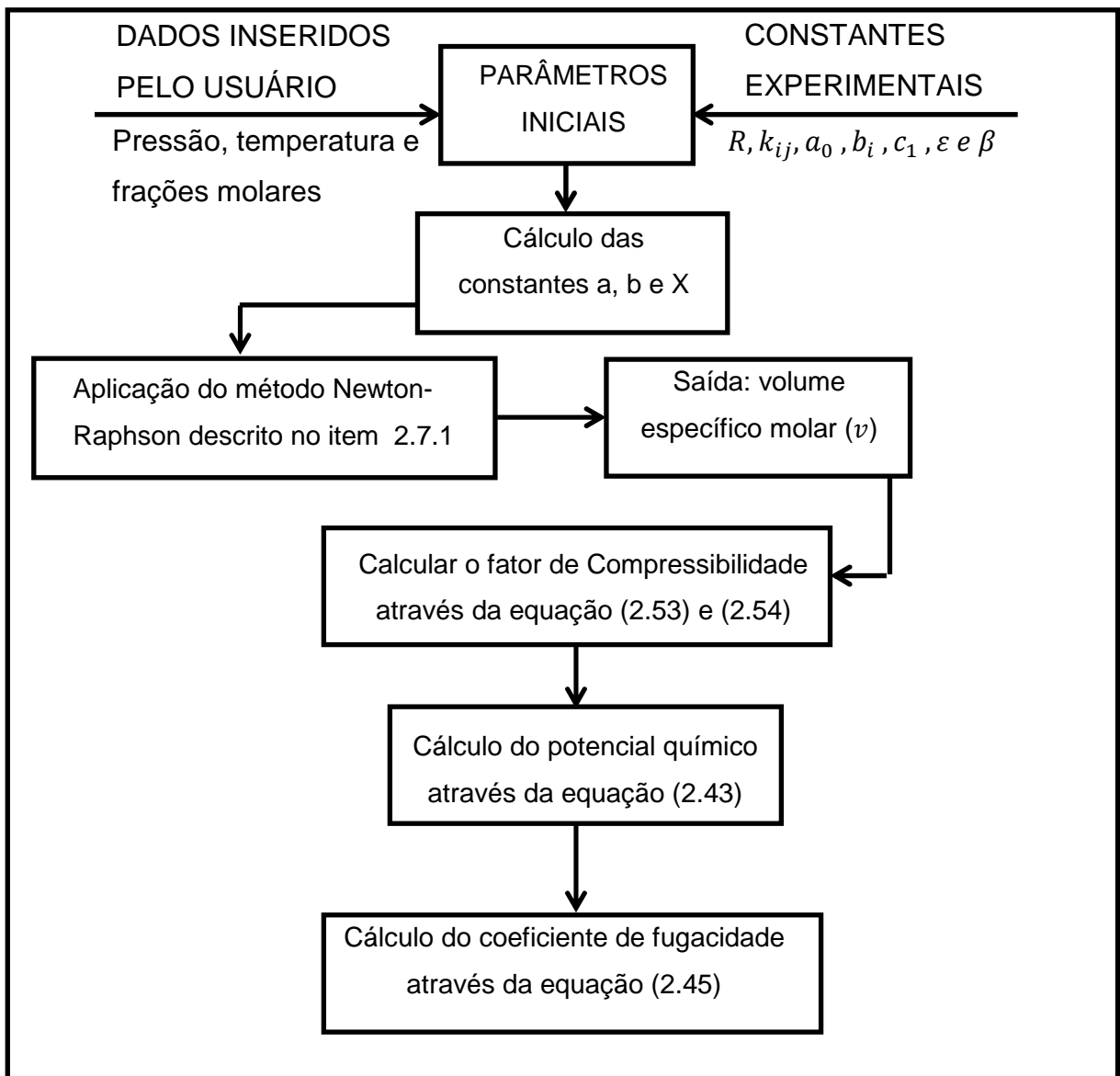


Figura 3.2 – Fluxograma do algoritmo para o cálculo das propriedades via equação CPA

Para o cálculo das constantes ‘a’ e ‘b’ e do termo associativo são necessárias as constantes experimentais $a_0, b_i, c_1, \varepsilon$ e β . Serão apresentados alguns valores de uma publicação de Karakatsani e Kontogeorgis (2013) onde os autores estudaram sistemas de gás natural e água. Na tabela (3.1), da página seguinte, são apresentados os valores que podem ser utilizados:

Tabela 3.1 – Valores das constantes a_0 , b_i , c_1 , ε e β

Fluido	Esquema de Associação	a_0 (L ² bar/mol ²)	b_i (L/mol)	c_1	ε	β
Metano	-	2,3203	0,0291	0,4472	-	-
Etano	-	5,5093	0,0429	0,5846	-	-
Água	4C	1,2277	0,0145	0,6736	166,55	0,0692

(Fonte: Adaptado de Karakatsani e Kontogeorgis, 2013)

Na tabela acima podemos observar que para o metano e para o etano os parâmetros que correspondem aos termos associativos (ε e β) são nulos, isso ocorrerá para qualquer componente apolar pois os mesmos não realizam interações associativas.

3.3 Equação PC-SAFT

O cálculo das propriedades termodinâmicas via equação PC-SAFT deve seguir o sequencial apresentado nos itens 2.8.1 a 2.8.6. Vale lembrar que embora esteja sendo considerada a pressão um dado de entrada, ela deve ser calculada através da equação (2.74) uma vez que o cálculo da densidade molar é iterativo, e feito a partir de um valor arbitrado para a fração de empacotamento molecular. O fluxograma da página seguinte seguir esboça o algoritmo:

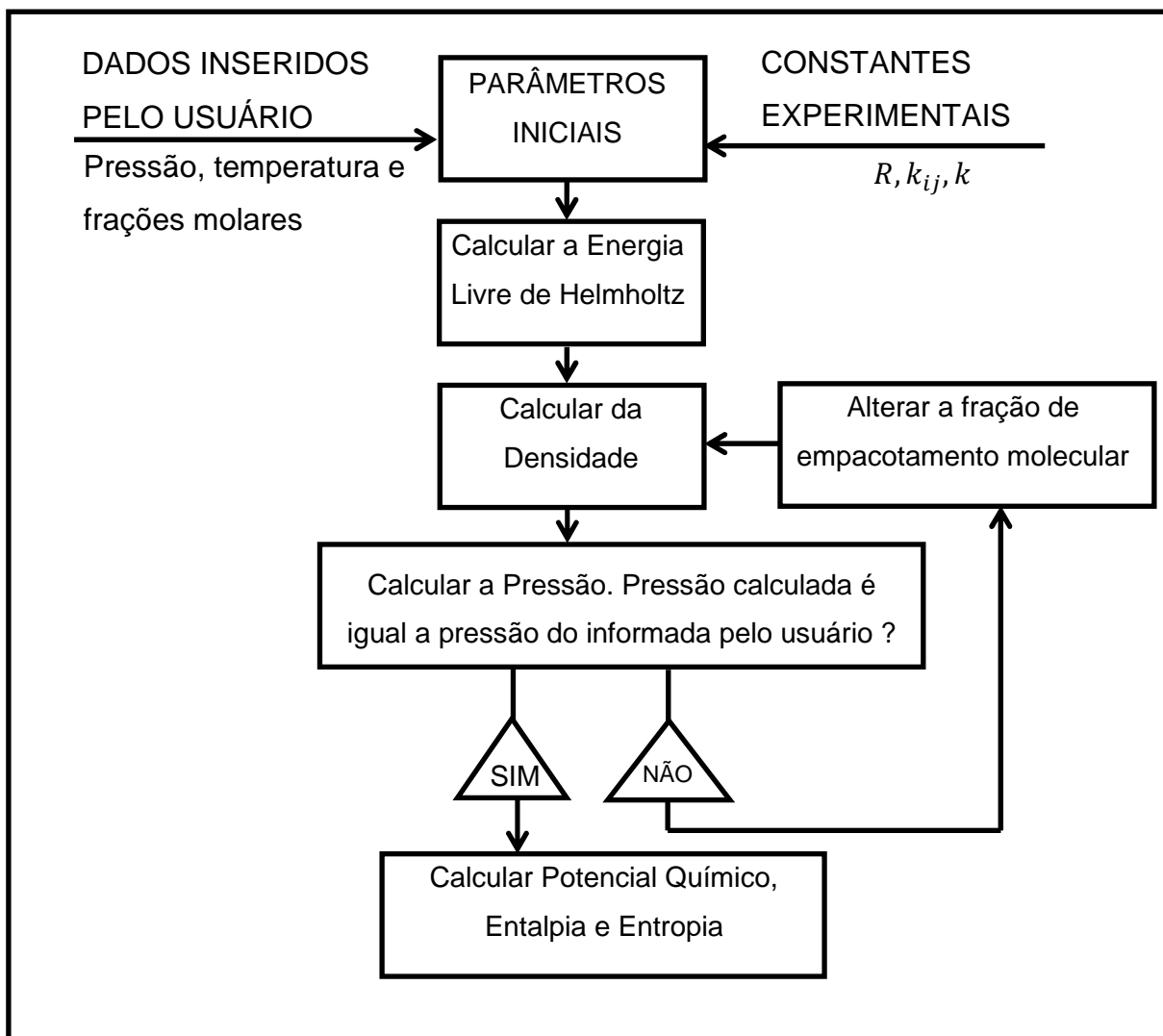


Figura 3.3 – Fluxograma do algoritmo para o cálculo das propriedades via equação PC-SAFT

Da mesma forma que a equação CPA, a equação PC-SAFT demanda o conhecimento de algumas constantes experimentais de difícil obtenção. A tabela (3.2) a seguir apresenta alguns desses valores.

Tabela 3.2 – Valores das constantes da equação PC-SAFT

Substância	Número de Segmentos por cadeia (m) - [-]	Diâmetro do Segmento Esférico (σ) [Å]	ϵ/k [K]	Intervalo de Validade das constantes (T) - [K]
Metano	1,0000	3,7039	150,03	97 - 300
Etano	1,6069	3,5206	191,42	90 – 305
Propano	2,0020	3,6184	208,11	85 – 523
Água	1,0656	3,0007	366,51	273 - 647

(Fonte: Adaptado de Gross e Sadowski, 2002 e Gross e Sadowski, 2001)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no cálculo das propriedades termodinâmicas e também serão comparados os todos os modelos teóricos de cada relação PVT.

4.1 Cálculo de Volume

O volume foi calculado através do modelo do gás ideal, equação de Soave-Redlich-Kwong e Peng Robinson, todos os dados obtidos foram comparados com valores experimentais. Foram feitas análises em 3 temperaturas (2°C, 8°C, 12°C), e foram variados os valores de pressão, desde um valor mínimo de 50bar até 200bar.

A tabela (4.1) apresenta os resultados obtidos para a temperatura de 2°C.

Tabela 4.1 – Cálculo do Volume à 2°C

Pressão (Mpa)	Volume Específico (m ³ /mol)						
	Gás Natural	Mistura		Modelo Gás Ideal	Erro Relativo (%)		
		Programa			Soave	Peng	Gás Ideal
		Soave	Peng				
5,00	0,000405186	0,000406	0,000389273	0,00045727	0,2008	3,927379667	12,854236
6,00	0,000329489	0,000331	0,000312802	0,000381058	0,4585	5,064715261	15,65120417
6,50	0,000300571	0,000302	0,000283384	0,000351746	0,4754	5,718054263	17,02594538
7,00	0,000275786	0,000277	0,000258175	0,000326621	0,4402	6,385701937	18,43293
7,50	0,000254388	0,000256	0,00023634	0,000304847	0,6336	7,094606281	19,83522467
8,00	0,000235793	0,000238	0,000217256	0,000285794	0,9358	7,861717194	21,20512938
9,00	0,000205044	0,000207	0,000185543	0,000254039	0,9539	9,510552556	23,89476611
10,00	0,000180832	0,000183	0,000160358	0,000228635	1,199	11,32222116	26,435155
20,00	8,68056E-05	0,000091	6,19057E-05	0,000114318	4,832	28,68457995	31,69376

Para facilitar a visualização os dados da tabela acima foram utilizados para plotar o gráfico da figura (4.1) na página seguinte:

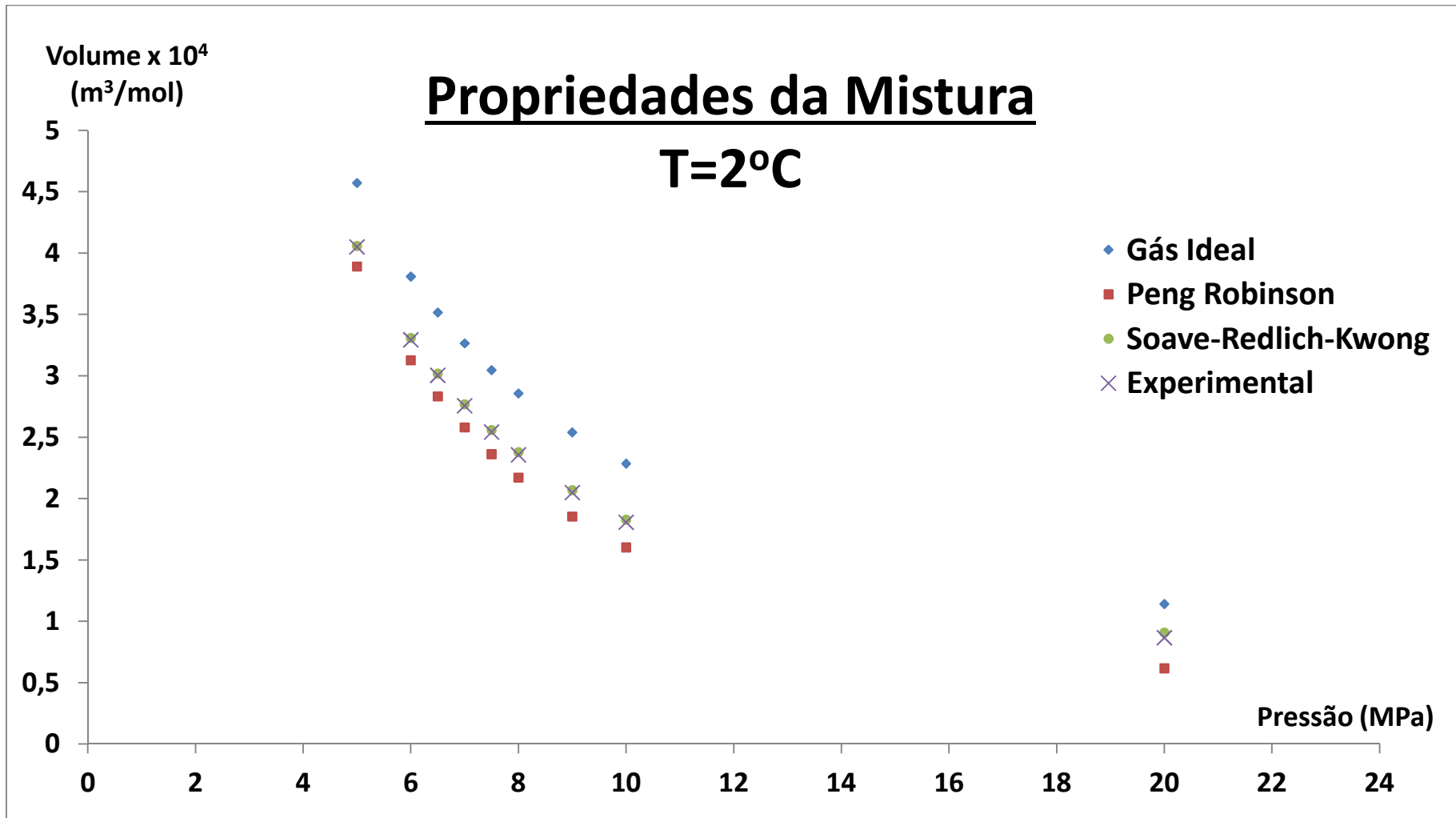


Figura 4.1 - Gráfico do Volume Específico vs. Pressão à 2°C

Abaixo temos a tabela (4.2) com os resultados para uma temperatura de 5°C.

Tabela 4.2 - Cálculo do Volume à 5°C

Pressão (Mpa)	Volume Específico (m ³ /mol)						
	Gás Natural	Mistura		Modelo Gás Ideal	Erro Relativo (%)		
		Programa			Soave	Peng	Gás Ideal
		Soave	Peng				
5,00	0,000416146	0,000412	0,000395261	0,000465584	0,9964	5,018873571	11,8798352
6,00	0,000341413	0,000335	0,000317305	0,000387987	1,8785	7,061384067	13,64129467
6,50	0,000309598	0,000306	0,000287303	0,000358142	1,162	7,201251976	15,67971692
7,00	0,000284414	0,000281	0,000261583	0,00033256	1,2004	8,0274466	16,928096
7,50	0,000262674	0,000259	0,000239297	0,000310389	1,3987	8,899627928	18,1652192
8,00	0,000243724	0,00024	0,00021981	0,00029099	1,528	9,812007368	19,393197
9,00	0,000212404	0,000209	0,000187406	0,000258658	1,6028	11,76947323	21,77608178
10,00	0,000187688	0,000185	0,000161647	0,000232792	1,432	13,87442053	24,0315776

Na figura (4.2) da página seguinte é apresentado o gráfico a tal temperatura:

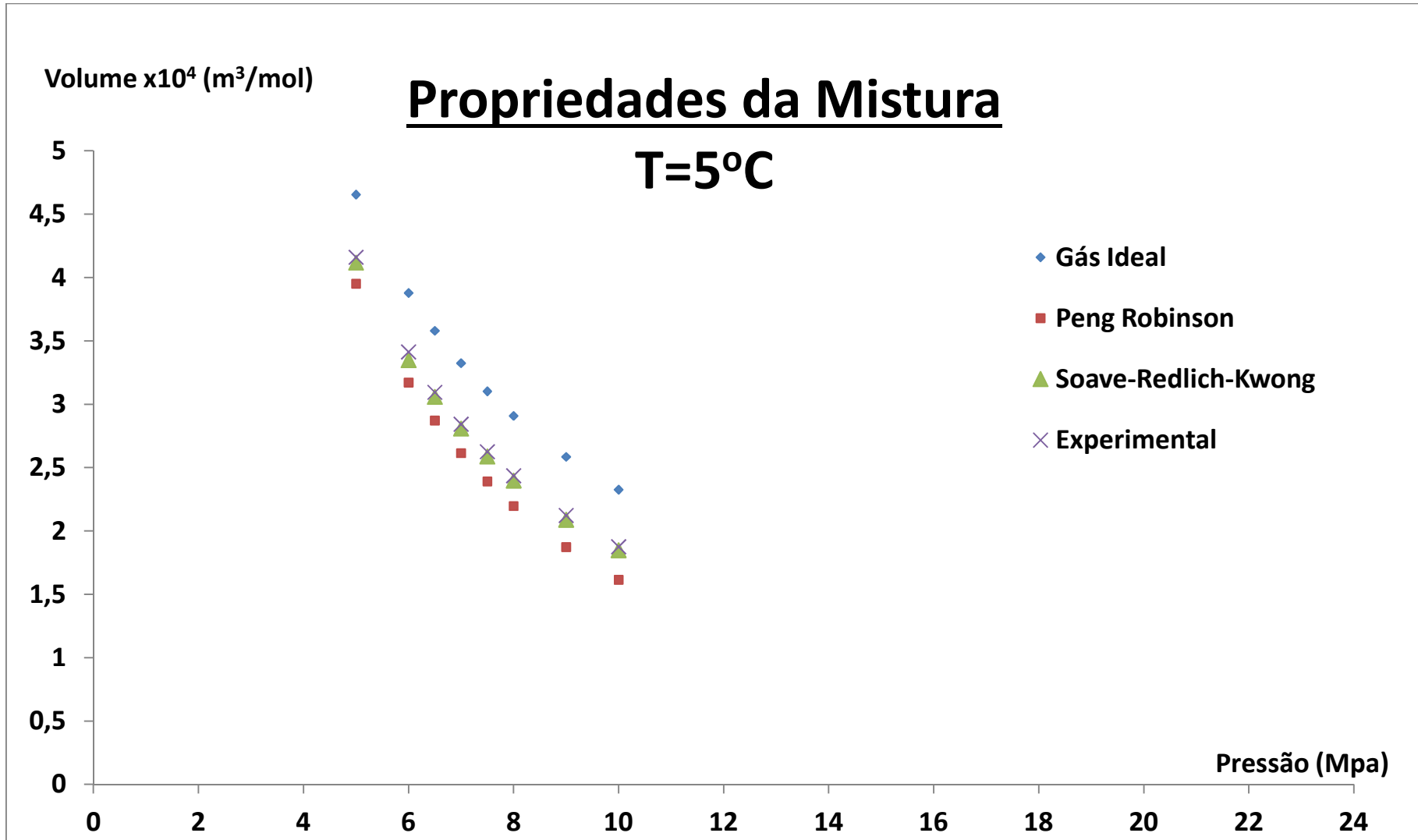


Figura 4.2 - Gráfico do Volume Específico vs. Pressão à 5°C

Abaixo é apresentada a tabela (4.3) com os valores de volume calculados a 12°C.

Tabela 4.3 - Cálculo do Volume à 12°C

Pressão (Mpa)	Volume Específico (m ³ /mol)						
	Gás Natural	Mistura		Modelo Gás Ideal	Erro Relativo (%)		
		Programa			Soave	Peng	Gás Ideal
		Soave	Peng				
5,00	0,000426985	0,000419	0,000391179	0,000473898	1,8702	8,385779729	10,9869116
6,00	0,000348554	0,000341	0,000322794	0,000394915	2,1671	7,390491391	13,3011135
6,50	0,000318573	0,000311	0,000292226	0,000364537	2,3771	8,27033746	14,42814015
7,00	0,000292912	0,000286	0,000266015	0,000338499	2,3596	9,182577504	15,56341229
7,50	0,000270709	0,000263	0,000243297	0,000315932	2,8478	10,12626653	16,7052808
8,00	0,000251446	0,000244	0,000223425	0,000296186	2,9612	11,14398623	17,79327163
9,00	0,000219539	0,000213	0,000190361	0,000263277	2,9785	13,29039881	19,92252167
10,00	0,000194363	0,000188	0,000164054	0,000236949	3,274	15,59414892	21,9102605

O gráfico é apresentado na página seguinte.

Propriedades da Mistura

T=12°C

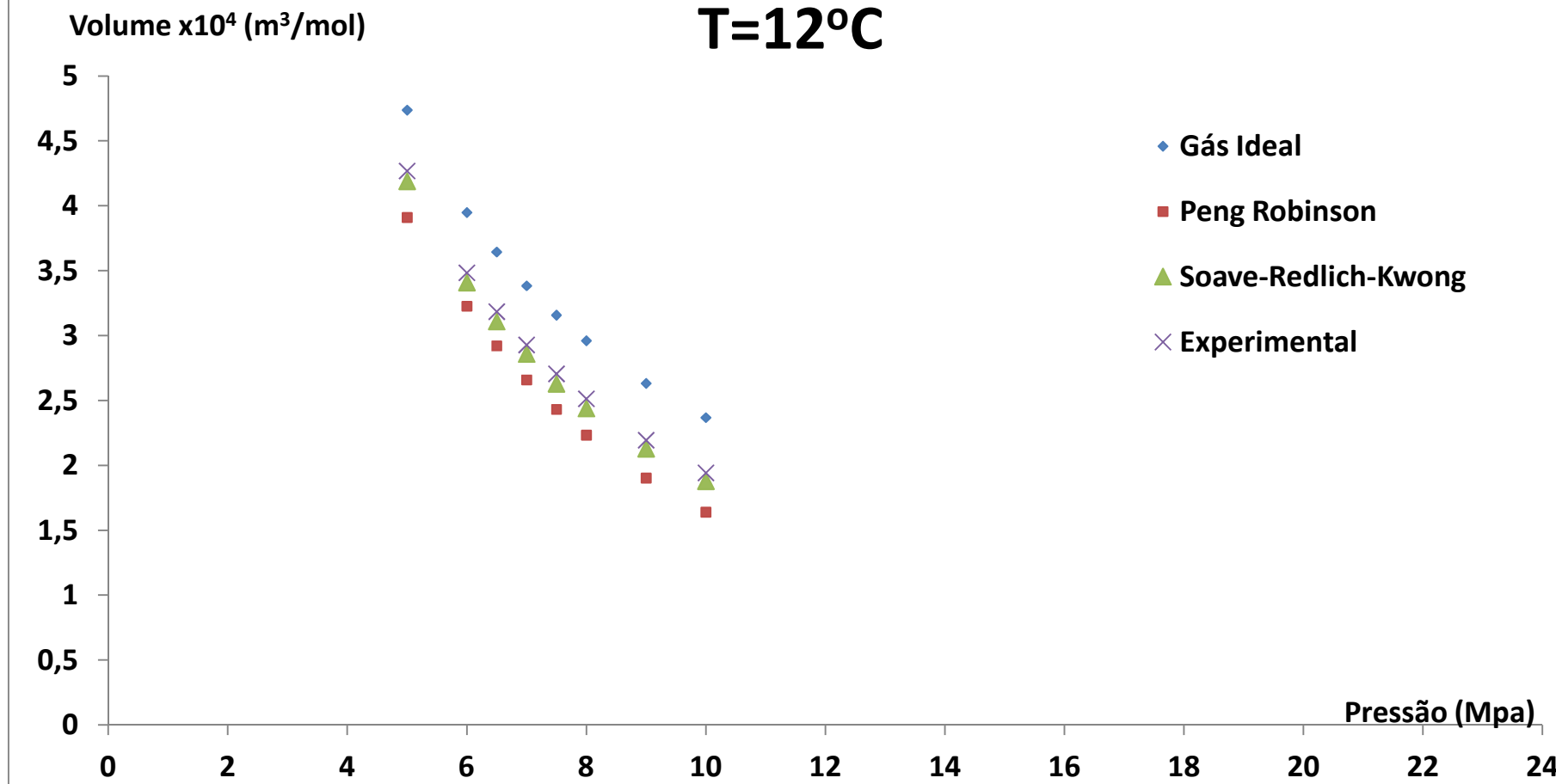


Figura 4.3 – Gráfico do Volume Específico vs. Pressão à 12°C

Analisando os valores calculados e comparando-os com os valores experimentais, observamos, de forma clara, independentemente da temperatura em que a análise é feita, que o erro relativo presente no valor do volume quando calculado via modelo do gás ideal é significativamente maior do que nos outros dois modelos. Observa-se também que o erro tende a aumentar com o aumento da pressão. Embora as equações de Soave e Peng Robinson sejam modelos empíricos, não apresentando uma teoria sofisticada, fornecem resultados extremamente satisfatórios, principalmente a equação de Soave.

4.2 Cálculo do Desvio de Entalpia, Entropia e Energia de Gibbs

A seguir serão apresentados os valores de desvio adimensional de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs calculados utilizando as equações apresentadas no capítulo 2 deste trabalho.

Para a equação de Soave os resultados foram:

Tabela 4.4 - Desvio de Propriedades Adimensionais a 2°C – Equação SRK

Temperatura (°C)	Pressão (Mpa)	Fator de Compressibilidade	Desvio de Entalpia	Desvio de Entropia	Desvio de Energia de Gibbs
2	5,00	0,887822	-0,437	-0,322	88,11
	6,00	0,867547	-0,529	-0,391	107
	6,50	0,857863	-0,575	-0,426	116,58
	7,00	0,848529	-0,620	-0,461	126,16
	7,50	0,839579	-0,666	-0,496	135,73
	8,00	0,831053	-0,712	-0,531	145,31
	9,00	0,815413	-0,802	-0,601	164,47
	10,00	0,801881	-0,890	-0,669	183,09
	20,00	0,791882	-1,517	-1,143	312,81

Tabela 4.5 - Desvio de Propriedades Adimensionais a 5°C – Equação SRK

Temperatura (°C)	Pressão (Mpa)	Fator de Compressibilidade	Desvio de Entalpia	Desvio de Entropia	Desvio de Energia de Gibbs
5	5,00	0,885573	-0,412	-0,295	82,19
	6,00	0,864602	-0,498	-0,359	100,02
	6,50	0,854536	-0,542	-0,391	108,94
	7,00	0,844796	-0,585	-0,423	117,86
	7,50	0,835243	-0,629	-0,456	127,05
	8,00	0,82645	-0,672	-0,488	135,97
	9,00	0,809872	-0,758	-0,553	154,08
	10,00	0,795358	-0,842	-0,616	171,64

Tabela 4.6 - Desvio de Propriedades Adimensionais a 12°C – Equação SRK

Temperatura (°C)	Pressão (Mpa)	Fator de Compressibilidade	Desvio de Entalpia	Desvio de Entropia	Desvio de Energia de Gibbs
12	5,00	0,885047	-0,390	-0,273	77,42
	6,00	0,863784	-0,472	-0,332	94,15
	6,50	0,853541	-0,513	-0,362	102,66
	7,00	0,843604	-0,554	-0,392	111,17
	7,50	0,83401	-0,596	-0,422	119,67
	8,00	0,824797	-0,637	-0,452	128,18
	9,00	0,807672	-0,718	-0,512	145,2
	10,00	0,792535	-0,798	-0,571	161,94

Para a equação de Peng Robinson os resultados foram os seguintes:

Tabela 4.7 – Desvio de Propriedades Adimensionais a 2°C – Equação PR

Temperatura (°C)	Pressão (Mpa)	Fator de Compressibilidade	Desvio de Entalpia	Desvio de Entropia	Desvio de Energia de Gibbs
2	5,00	0,85129831	-0,484	-0,343	93,84
	6,00	0,820875886	-0,590	-0,423	115,74
	6,50	0,805649939	-0,645	-0,464	126,96
	7,00	0,79044146	-0,701	-0,507	138,72
	7,50	0,775276168	-0,757	-0,551	150,77
	8,00	0,760184683	-0,815	-0,596	163,09
	9,00	0,730373447	-0,932	-0,687	187,99
	10,00	0,701369638	-1,053	-0,787	215,37
	20,00	0,541524671	-2,138	-1,732	474,16

Tabela 4.8 - Desvio de Propriedades Adimensionais a 5°C – Equação PR

Temperatura (°C)	Pressão (Mpa)	Fator de Compressibilidade	Desvio de Entalpia	Desvio de Entropia	Desvio de Energia de Gibbs
5	5,00	0,848956617	-0,456	-0,314	87,46
	6,00	0,817824332	-0,558	-0,388	108,08
	6,50	0,802204142	-0,609	-0,426	118,67
	7,00	0,7865736	-0,662	-0,465	129,54
	7,50	0,770957585	-0,716	-0,506	140,96
	8,00	0,755386361	-0,771	-0,548	152,67
	9,00	0,72453084	-0,883	-0,635	176,92
	10,00	0,694384294	-0,998	-0,727	202,56

Tabela 4.9 - Desvio de Propriedades Adimensionais a 12°C – Equação PR

Temperatura (°C)	Pressão (Mpa)	Fator de Compressibilidade	Desvio de Entalpia	Desvio de Entropia	Desvio de Energia de Gibbs
12	5,00	0,840190858	-0,433	-0,290	82,22
	6,00	0,817375097	-0,529	-0,358	101,5
	6,50	0,801635528	-0,578	-0,394	111,71
	7,00	0,785866571	-0,628	-0,439	124,49
	7,50	0,770091403	-0,679	-0,468	132,7
	8,00	0,754338618	-0,731	-0,507	143,76
	9,00	0,723046847	-0,838	-0,589	167,03
	10,00	0,692360518	-0,948	-0,675	191,43

Analisando os valores calculados para os desvios de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs nota-se uma tendência de aumento do valor do desvio com o aumento da pressão tanto quando calculado via modelo de Soave como Peng Robinson. Porém, o oposto ocorre com a variação da temperatura: comparando valores à uma mesma pressão o desvio será maior no estado de menor temperatura.

4.3 Comparação Entre as Relações PVT

Apresentados os cálculos das propriedades termodinâmicas via equações de Soave e Peng Robinson foi possível concluir que são modelos que fornecem resultados com bom grau de precisão para a aplicação em situações envolvendo gás natural. Embora o presente trabalho não tenha realizado o cálculo das propriedades utilizando as equações CPA e PC-SAFT, será feita uma comparação entre os modelos teóricos de cada relação PVT. A tabela da página seguinte resume todas as teorias apresentadas ao longo do trabalho.

Modelo	Equação	Vantagens	Desvantagens
Gás Ideal	$pv = RT$	Modelo simples; bons resultados à pressão atmosférica	Falha em situações de alta pressão
Soave	$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$	São utilizadas na indústria para o gás natural	Não descrevem ligações de hidrogênio
Peng-Robinson	$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}$		
CPA	$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_{i=1}^{NC} x_i \sum_{A_j} (1 - X^{A_j})$	Descrevem interações intermoleculares	Equações que apresentam termos complexos de serem calculados
PC-SAFT	$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{assoc}$		

Tabela 4.10 – Resumo das Relações PVT

Considerando os modelos apresentados na tabela 4.10, algumas comparações podem ser feitas:

- O modelo do gás ideal não pode ser aplicado para descrever o comportamento PVT do gás natural nas condições de possível formação de hidratos que foram estudadas neste trabalho, uma vez que o erro verificado no cálculo do volume específico se mostrou elevado e apresenta uma tendência de aumento com a elevação da pressão.
- Embora não sejam os modelos mais atuais e sofisticados, as equações de *Soave-Redlich-Kwong* e *Peng Robinson* apresentaram bons resultados para prever as propriedades da mistura, embora estes dois não considerem as forças associativas como, por exemplo, ligações de hidrogênio.
- As outras duas equações, CPA e PC-SAFT, derivam da termodinâmica estatística e foram desenvolvidas para descrever misturas que apresentam alto grau associativo. Se as propriedades tivessem sido calculadas utilizando essas duas equações os resultados seriam ainda mais precisos, isso pode ser verificado principalmente na equação CPA, que é igual à equação de Soave subtraindo uma parcela que corresponde à correção a ser realizada devido às forças intermoleculares associativas.
- Nas condições estudadas neste trabalho o uso das equações CPA e PC-SAFT não se tornam tão importante uma vez que os erros calculados via equação Soave e *Peng Robinson* foram relativamente baixos.
- A principal diferença entre os modelos que são desenvolvidos com a finalidade de descrever compostos associativos (caso da CPA e PC-SAFT) é qual a teoria de perturbação utilizada no modelo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Levando em consideração os cálculos realizados neste trabalho, percebe-se que em determinadas situações torna-se necessário o uso de modelos mais precisos para descrever um fenômeno. Como foi observado neste trabalho o uso dos modelos mais complexos pode também não ser necessário, e com isso é fundamental que existam estudos que direcionem futuras pesquisas afim de evitar perdas desnecessárias.

Como sugestão, um trabalho que implemente as equações CPA e/ou PC-SAFT e faça a análise de misturas com compostos contendo ácidos e/ou álcoois trazer resultados relevantes, uma vez que esses grupos apresentam alto grau de associação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Baptista, J. M. M., Rossi, L. F. S., Morales, R. E. M., 2006, “Análise Termodinâmica da Formação de Hidratos em Atividades de Perfuração”.

Chapman, W. G., Gubbins K. E., Jackson, G., Radosz, M., 1990, “New Reference Equation of State for Associating Liquids”, *Ind. Eng. Chem.*, 29, 1709-1721

Economou, I., G., 2002 “Statistical Associating Fluid Theory: A Successful Model for the Calculation of Thermodynamic and Phase Equilibrium Properties of Complex Fluid Mixtures” *Ind. Eng. Chem.*

Edmister, W. C., Lee, B. IK, “Applied Hydrocarbon Thermodynamics – Volume 1” pp. 50-52, pp. 54-55, pp. 60-61.

Fu, Y. H., Sandler, S. I., 1995, “A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures” *Ind. Eng. Chem.*

Gross, J., Sadkowski, G., 2001, “Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules”, *Ind. Eng. Chem.*

Karakatsani, E. K., Kontogeorgis, G. M., 2013, “Thermodynamic Modeling of Natural Gas Systems Containing Water”, *Ind. Eng. Chem.*

Kontogeorgis, G. M., Voutsas, E. C., Yakoumis, I. V. e Tassios, D. P., 1996, “An Equation of State for Associating Fluids”, *Ind. Eng. Chem.*, 35, 4310-4318.

Liang, X., Tsvintzelis, I., Kontogeorgis, G. M., 2014, “Modeling Water Containing Systems with the Simplified PC-SAFT and CPA Equations of State”, *Ind. Eng. Chem.*

Michelsen, M. L., Hendricks, E. M., 2001, “Physical Properties from Association Models”, *Fluid Phase Equilibria*, 180, 165-174

Moran, M., J., Shairo, H., N., “Princípios de Termodinâmica para a Engenharia”, Edição 6, pp. 486, pp.518-525.

Muller, E. A., Gubbins, K. E., 2001, “Molecular-Based Equation of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches”, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 2193-2211

Peng, D. Y., Robinson, D. B., 1976, “A New Two Constant Equation of State”.

www.galpenergia.com/PT/agalpenergia/os-nossos-negocios/Exploracao-Producao/fundamentos-engenharia-petroleo/Paginas/Extracao-e-processamento. (Acessado em 18/04/2015).

www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal. (Acessado em 18/04/2015).

www.polartrec.com/expeditions/international-continental-shelf-survey/journals/2010-08-13. (Acessado em 25/08/2015).

APÊNDICE A

Nesta seção estão representadas as relações necessárias para o cálculo das derivadas parciais em relação às frações molares da energia livre de Helmholtz, na equação de estado PC-SAFT:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right) = m_k \tilde{a}^{hs} + \bar{m} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right) - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial x_k}\right) \quad (\text{A.1})$$

$$\xi_{n,xk} = \left(\frac{\partial \xi_n}{\partial x_k}\right) = \frac{\pi}{6} \rho m_k d_k^n \quad \text{onde } n \in \{0,1,2,3\} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right) &= -\frac{\xi_{0,xk}}{\xi_0} \tilde{a}^{hs} \\ &+ \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3(\xi_{1,xk} \xi_2 + \xi_1 \xi_{2,xk})}{(1-\xi_3)} + \frac{3\xi_1 \xi_2 \xi_{3,xk}}{(1-\xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^2 \xi_{2,xk}}{\xi_3 (1-\xi_3)^2} \right. \\ &+ \frac{\xi_2^3 \xi_{3,xk} (3\xi_3 - 1)}{\xi_3^2 (1-\xi_3)^3} \left(\frac{3\xi_2^2 \xi_{2,xk} \xi_3 - 2\xi_2^3 \xi_{3,xk}}{\xi_3^3} - \xi_{0,xk} \right) \ln(1-\xi_3) \\ &\left. + \left(\xi_0 - \frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} \right) \frac{\xi_{3,x}}{(1-\xi_3)} \right] \quad (\text{A.3}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial x_k}\right) &= \frac{\xi_{3,x}}{(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \left(\frac{3\xi_{2,xk}}{(1-\xi_3)^2} + \frac{6\xi_2 \xi_{3,xk}}{(1-\xi_3)^3} \right) \\ &+ \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \left(\frac{4\xi_2 \xi_{2,xk}}{(1-\xi_3)^3} + \frac{6\xi_2^2 \xi_{3,xk}}{(1-\xi_3)^4} \right) \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{disp}}{\partial x_k}\right) = -2\pi\rho[I_{1,xk}\overline{m^2\epsilon\sigma^3} + I_1(\overline{m^2\epsilon\sigma^3})_{xk}] - \pi\rho\{[m_k C_1 I_2 + \bar{m} C_{1,xk} I_2 + \bar{m} C_{1,I_2,xk}] \overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} + \bar{m} C_1 I_2 (\overline{m^2\epsilon\sigma^3})_{xk}\} \quad (\text{A.5})$$

$$\overline{(m^2\epsilon\sigma^3)}_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\epsilon_{kj}}{kT}\right) \sigma_{kj}^3 \quad (\text{A.6})$$

$$\overline{(m^2\epsilon^2\sigma^3)}_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\epsilon_{kj}}{kT}\right)^2 \sigma_{kj}^3 \quad (\text{A.7})$$

$$C_{1,xk} = C_2 \xi_{3,xk} - C_1^2 \left\{ m_k \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} - m_k \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right\} \quad (\text{A.8})$$

$$I_{1,xk} = \sum_{i=0}^6 [a_i(\bar{m}) i \xi_{3,xk} \eta^{i-1} + a_{i,xk} \eta^i] \quad (\text{A.9})$$

$$I_{2,xk} = \sum_{i=0}^6 [b_i(\bar{m}) i \xi_{3,xk} \eta^{i-1} + b_{i,xk} \eta^i] \quad (\text{A.10})$$

$$a_{i,xk} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} a_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) a_{2i} \quad (\text{A.11})$$

$$b_{i,xk} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} b_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) b_{2i} \quad (\text{A.12})$$