

# FERRAMENTA PARA COMPARAÇÃO DOS DADOS DO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO OBTIDOS A PARTIR DE EQUAÇÕES DE ESTADO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS DO NIST

## TOOL FOR COMPARISON OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE DATA OBTAINED FROM STATE EQUATIONS WITH NIST'S EXPERIMENTAL DATA

Marcelo Luis Mignoni<sup>I</sup> 

Tiago dos Santos Gonçalves<sup>II</sup> 

Carolina Elisa Demaman Oro<sup>III</sup> 

Rogério Marcos Dal Lago<sup>IV</sup> 

<sup>I</sup> Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, RS, Brasil. Doutor em Química. Docente do Programa de Pós graduação em Engenharia de Alimentos. E-mail: mignoni@uricer.edu.br

<sup>II</sup> Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, RS, Brasil. Doutorando em Engenharia de Alimentos. E-mail: tiago.santos@ifc.edu.br

<sup>III</sup> Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, RS, Brasil. Doutoranda em Engenharia de Alimentos. E-mail: carolinae.oro@hotmail.com

<sup>IV</sup> Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, RS, Brasil. Doutor em Química. Docente do Programa de Pós graduação em Engenharia de Alimentos. E-mail: dallago@uricer.edu.br

**Resumo:** O uso de *softwares* como Microsoft Excel® ou LibreOffice Calc® com o intuito de exemplificar exercícios envolvendo modelos termodinâmicos é de fácil implementação em sala de aula. Dessa forma, o objetivo do presente estudo foi avaliar a densidade do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em estado supercrítico através de 4 equações de estado distintas (Peng-Robinson, Redlich-Kwong, Soave Redlich-Kwong e Van der Waals) através dos parâmetros de temperatura e pressão e comparar os valores com os dados experimentais do NIST, nas faixas de temperatura e pressão de 310 a 140 K e 75 a 250 atm, respectivamente. Os resultados foram comparados com 60.701 pontos experimentais do NIST, através da avaliação do erro médio percentual dos modelos para prever a densidade do CO<sub>2</sub> em função da temperatura e pressão. Foi empregado o método de Newton para encontrar as soluções numéricas para as equações de estado em estudo. O passo a passo da resolução do exercício proposto foi apresentado, bem como as respostas encontradas. Como resultado, as equações de Peng-Robinson, Soave Redlich-Kwong e Van der Waals se adequaram aos dados experimentais do NIST. A planilha do presente estudo pode ser elaborada para uso em sala de aula, tanto no ensino presencial quanto no remoto (online).

**Palavras-chave:** Peng-Robinson. Redlich-Kwong. Soave Redlich-Kwong. Van der Waals. Método de Newton.

**Abstract:** The use of software such as Microsoft Excel® or LibreOffice Calc® to exemplify exercises involving thermodynamic models is easy to implement in the classroom. Thus, the objective of the present study was to evaluate the density of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in a supercritical state through 4 distinct state equations (Peng-Robinson, Redlich-Kwong, Soave Redlich-Kwong and Van

DOI: <https://doi.org/10.31512/vivencias.v18i35.440>

Submissão: 01-02-2021

Aceite: 24-06-2021



Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.

der Waals) through temperature and pressure and compare the values with the NIST experimental data, in the temperature and pressure ranges of 310 to 140 K and 75 to 250 atm, respectively. The results were compared with 60,701 NIST experimental points and the average percentage error of the models was evaluated to predict the CO<sub>2</sub> density as a function of temperature and pressure. Newton's method was used to find numerical solutions for the state equations under study. The step by step of solving the proposed exercise was presented, as well as the answers found. In response, the Peng-Robinson, Soave Redlich-Kwong and Van der Waals equations fit NIST's experimental data. The worksheet of this study can be developed for use in the classroom, both in face-to-face and remote (online) teaching.

**Keywords:** Peng-Robinson. Redlich-Kwong. Soave Redlich-Kwong. Van der Waals. Newton's method.

## Introdução

Em virtude da pandemia de COVID-19, com início em março de 2020, houve um encerramento imediato das aulas presenciais e uma mudança repentina para o aprendizado online. Em resposta a esta crise educacional global, os professores tiveram que encontrar rapidamente abordagens inovadoras para o ensino e a avaliação dos alunos (RIPOLL; GODINO-OJER; CALZADA, 2021). Apesar da crença entre os professores de que, atualmente, é ensinado aos alunos boas habilidades de resolução de problemas, há poucas evidências de que as metodologias empregadas sejam suficientes para ajudá-los a resolver os tipos de problemas de engenharia que encontrarão no local de trabalho (BURKHOLDER; HWANG; WIEMAN, 2021) (BURKHOLDER; HWANG; WIEMAN, 2021). Dentro desse contexto, ensinar os alunos do curso de Engenharia Química a empregar fórmulas matemáticas em modelos e prever as respostas utilizando ferramentas computacionais simples se torna algo primordial. Além disso, o professor também deve ter a capacidade de unir diferentes conteúdos ensinados em disciplinas distintas para a aplicação em problemas de engenharia. Para tanto, é importante mostrar aos alunos as variações e erros que podem ocorrer entre sistemas reais e os bancos de dados disponíveis.

A modelagem e simulação de dados têm sido uma característica chave na engenharia química por mais de um século em todas as áreas de atuação e inovação (FEISE; SCHAER, 2021). Muitas equações de estado avançadas foram desenvolvidas nas últimas décadas, atendendo a importantes necessidades da indústria. Entretanto, essas equações são frequentemente apresentadas rapidamente e não são ensinadas em cursos de termodinâmica aplicada, em parte devido à falta de recursos educacionais para incluir exercícios de aplicação. Contudo, a termodinâmica aplicada é um assunto central na engenharia química e deve ter a sua importância reconhecida (MARTÍN *et al.*, 2011) these equations frequently are not taught in applied thermodynamic courses, in part due to the lack of educational resources for including application exercises. This article presents a set of computer programs for the calculation of phase equilibrium and other thermodynamic

properties using different equations of state (classical cubic equations, cubic equations with excess Gibbs energy mixing rules, group contribution equations and SAFT equations.

Os alunos de engenharia química precisam ser treinados nas aplicações práticas de modelos termodinâmicos, incluindo um conhecimento básico dos fundamentos teóricos, conhecimento das informações e parâmetros necessários para aplicar diferentes modelos, critérios para seleção e avaliação de modelos apropriados para aplicações específicas, além da capacidade de usar os modelos na prática (MARTÍN *et al.*, 2011) these equations frequently are not taught in applied thermodynamic courses, in part due to the lack of educational resources for including application exercises. This article presents a set of computer programs for the calculation of phase equilibrium and other thermodynamic properties using different equations of state (classical cubic equations, cubic equations with excess Gibbs energy mixing rules, group contribution equations and SAFT equations. Dentro desse contexto, é possível ensinar aos alunos o uso dos modelos termodinâmicos utilizando *softwares* como Microsoft Excel® ou LibreOffice Calc®.

Como ferramenta de ensino e aprendizagem, é abordado no presente estudo a utilização de equações de estado (Peng–Robinson, Redlich–Kwong, Soave Redlich–Kwong e Van der Waals (PENG; ROBINSON, 1976; SOAVE, 1972), as quais relacionam o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em estado supercrítico (temperatura e pressão) com a sua densidade. Os dados experimentais disponíveis no NIST (National Institute of Standards and Technology, [www.nist.gov](http://www.nist.gov)) foram utilizados para avaliar a capacidade de predição pelos modelos termodinâmicos em estudo empregando o método numérico de Newton.

As planilhas são consideradas ferramentas de ensino e aprendizagem, pois (i) o professor ensina através do desenvolvimento da planilha em sala de aula, (ii) os alunos podem montar a sua própria planilha conforme o professor apresenta o passo a passo, (iii) os alunos podem modificar os dados de entrada e configurar a planilha para diferentes situações para discussão em sala de aula. Assim, a planilha é a ferramenta para o ensino e também para a aprendizagem dos alunos.

Dentro deste contexto, o Fluido Supercrítico é qualquer substância em uma temperatura e pressão acima do seu ponto crítico ( $T_c$  e  $P_c$ ), no qual não existe mais distinção entre as fases líquida e gasosa. Ele sofre efusão através de sólidos como um gás, e pode dissolver materiais como um líquido. Além disso, perto do seu ponto crítico, pequenas mudanças em sua pressão ou temperatura resultam em grandes mudanças de densidade, permitindo que sejam feitos pequenos ajustes nas propriedades de um fluido supercrítico (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

Os fluidos supercríticos são substitutos adequados a solventes orgânicos em uma variedade de processos industriais e laboratoriais. Em termos gerais, fluidos supercríticos tem propriedades entre a de um gás e a de um líquido, sendo o CO<sub>2</sub> e a água (H<sub>2</sub>O) os solventes mais comumente usados em sua forma supercrítica. Na Tabela 1, as propriedades críticas dos solventes mais comumente empregados como fluidos supercríticos são mostradas.

**Tabela 1** – Propriedades críticas de vários solventes

Solvente	PM (g/mol)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (MPa – atm)	ρ <sub>c</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
CO <sub>2</sub>	44,01	304,1	7,38 (72,8)	0,469
H <sub>2</sub> O	18,015	647,096	22,064 (217,755)	0,322
CH <sub>4</sub>	16,04	190,4	4,60 (45,4)	0,162
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	305,3	4,87 (48,1)	0,203
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,09	369,8	4,25 (41,9)	0,217
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,05	282,4	5,04 (49,7)	0,215
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42,08	364,9	4,60 (45,4)	0,232
CH <sub>3</sub> OH	32,04	512,6	8,09 (79,8)	0,272
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	513,9	6,14 (60,6)	0,276
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	508,1	4,70 (46,4)	0,278

Fonte: REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987.

A Tabela 2 mostra densidade, coeficiente de difusão e viscosidade para gases, líquidos e fluidos supercríticos típicos.

**Tabela 2** – Comparação de gases, fluidos supercríticos e líquidos

Fase	ρ (kg / m <sup>3</sup> )	Viscosidade (μPa.s)	Coeficiente de difusão (mm <sup>2</sup> / s)
Gás	1	10	1 – 10
Supercrítico	100 – 1000	50 – 100	0,01 – 0,1
Líquido	1000	500 – 1000	0,001

Fonte: REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987.

Além disso, não há tensão superficial em um fluido supercrítico, já que não há uma divisão entre as fases líquida e gasosa. Mudando a pressão e temperatura do fluido, as propriedades podem ser ajustadas para serem mais parecidas com as de um líquido ou de um gás. Uma das mais importantes propriedades é a solubilidade do material no fluido. A solubilidade num fluido supercrítico tende a aumentar com a densidade do fluido (a uma temperatura constante). Já que a densidade aumenta com a pressão, a solubilidade apresenta o mesmo comportamento em função da pressão. A relação com a temperatura é mais complicada. À uma densidade constante, a solubilidade irá aumentar com a temperatura, no entanto, perto do ponto crítico, a densidade pode cair abruptamente com um pequeno aumento de temperatura. Portanto, perto da temperatura crítica, a solubilidade geralmente cai com um aumento de temperatura e então cresce de novo (REID, PRAUSNITZ e POLING, 1987; SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

Para muitas aplicações de extração sob condições críticas é utilizado o CO<sub>2</sub>, por causa de suas condições brandas, conforme observado através da Tabela 1. Compostos de interesse tanto comercial quanto tecnológicos, tais como pigmentos e compostos bioativos apresentam degradação sob altas temperaturas. Dessa forma, a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico é uma alternativa atraente, uma vez que pode ser realizada sem o inconveniente das perdas de propriedades de interesse (XIONG; CHEN, 2020). Em muitos processos de extração é importante a informação

de densidade do CO<sub>2</sub> em estado supercrítico, com dados podendo ser calculados ou extraídos através de bancos de dados, como o NIST.

Diante do exposto, o objetivo do presente estudo foi avaliar a densidade do CO<sub>2</sub> em estado supercrítico através de 4 equações de estado distintas (Peng-Robinson, Redlich–Kwong, Soave Redlich–Kwong e Van der Waals) através dos parâmetros de temperatura e pressão e comparar os valores com os dados experimentais do NIST. Para tanto, foi empregado o método de Newton para encontrar as soluções numéricas para as equações de estado em estudo.

## Metodologia

A faixa de avaliação escolhida para a predição da densidade do CO<sub>2</sub> em estado supercrítico foi de 75 até 250 atm para a pressão e de 310 até 410 Kelvin para a temperatura. Os dados foram coletados do banco de dados do NIST, totalizando 60.701 pontos experimentais para a densidade do CO<sub>2</sub> em estado supercrítico. Esses dados experimentais já bem estabelecidos pelo NIST foram comparados com os resultados obtidos com as equações de estado. Dessa forma, foi avaliada a capacidade das equações em prever a densidade do CO<sub>2</sub> nos mesmos parâmetros comentados anteriormente. A faixa de temperatura foi escolhida com base nas temperaturas comumente usadas para fins de extração de compostos naturais de alto valor agregado, nas quais é possível realizar a operação de extração e o processamento desses compostos sem o problema de perdas de propriedades por causa de sua sensibilidade frente a temperatura.

Para ser possível a comparação dos dados calculados com os dados experimentais do NIST, a densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico foi calculada empregando o método de Newton para cada uma das equações de estado. Os cálculos podem ser facilmente montados e resolvidos em sala de aula utilizando os *softwares* como Microsoft Excel® ou LibreOffice Calc®.

## Método de Newton

Em análise numérica, o método de Newton (ou Método de Newton–Raphson), desenvolvido por Isaac Newton (1643 – 1727) e Joseph Raphson (1648 – 1715), tem o objetivo de estimar as raízes de uma função. Para isso, escolhe-se uma aproximação inicial para esta. Após isso, calcula-se a equação da reta tangente (por meio da derivada) da função nesse ponto e a interseção dela com o eixo das abcissas, a fim de encontrar uma melhor aproximação para a raiz. Repetindo-se o processo, cria-se um método iterativo para encontrarmos a raiz da função (SPERANDIO; MENDES; SILVA, 2003). Em notação matemática, o método de Newton é dado pela seguinte sequência recursiva, conforme Equação (1).

$$x_{(i+1)} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (1)$$

O método de Newton é descrito pela Equação (1) para a determinação de uma nova iteração do processo de análise de raiz da equação. O “chute inicial” para o cálculo da densidade

do CO<sub>2</sub> em estado supercrítico foi de 100 (L/mol), visto que mesmo uma equação de terceiro grau representando o CO<sub>2</sub> supercrítico apresentará apenas uma raiz, pois não há diferença entre líquido e vapor e, portanto, a equação com uma raiz representa esta condição particular do composto devido ao estado que se encontra (temperatura e pressão).

Quando a equação não possuir uma derivada ou ser instável, apresentando pontos de máximo e/ou mínimo nestas regiões, o melhor método para solução de raiz é a da bissecção.

Ao encontrar o volume molar do CO<sub>2</sub> através do método de Newton em um determinado estado, podemos calcular a densidade do mesmo através da Equação (2), com a densidade do CO<sub>2</sub> em kg/m<sup>3</sup> para calcular a predição das referidas equações de estado perante aos dados experimentais do NIST.

$$\rho = \frac{44,01}{V_{CO_2}} \quad (2)$$

Sendo: 44,01 a massa molar do CO<sub>2</sub> (g/mol), o volume molar (L/mol) do CO<sub>2</sub> supercrítico em uma determinada temperatura e pressão e como raiz da equação de estado referida (Peng-Robinson, Redlich-Kwong, Soave Redlich-Kwong ou Van der Waals), e a densidade do CO<sub>2</sub> em estado supercrítico (kg/m<sup>3</sup>).

A Tabela 3 apresenta os dados relativos ao CO<sub>2</sub> e outras constantes que serão utilizados em todas as equações de estado (Peng-Robinson, Redlich-Kwong, Soave Redlich-Kwong e Van der Waals) deste trabalho.

**Tabela 3** – Dados de CO<sub>2</sub> e outras constantes

PM (g/mol)	T <sub>c</sub> (Kelvin)	P <sub>c</sub> (atm)	ω	R (atm L/mol K)
44,01	304,1282	72,8082902	0,22394	0,0820574587

Fonte: REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987.

### *Equação de Peng–Robinson*

A equação de Peng–Robinson foi desenvolvida em 1976 (PENG; ROBINSON, 1976) de maneira a satisfazer as seguintes metas:

- a) Os parâmetros deveriam ser expressáveis em termos de propriedades críticas e fator acêntrico de Pitzer ( $\omega$ ).
- b) O modelo deveria produzir razoável precisão próximo ao ponto crítico, particularmente para cálculos do Fator de Compressibilidade ( $Z$ ) e densidade ( $\rho$ ) de líquidos.
- c) As regras de mistura não devem empregar mais de um único parâmetro de interação binário, que deve ser independente da pressão, temperatura e composição.
- d) A equação deveria ser aplicável a todos os cálculos de todas as propriedades de fluidos em processos de gás natural.

A Equação de Peng–Robinson apresenta-se conforme a Equação (3).

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{\alpha a}{v^2 + 2vb - b^2} \quad (3)$$

Sendo: o volume molar (L/mol) do CO<sub>2</sub> em um determinado estado (temperatura e pressão), a constante dos gases ideais conforme Tabela 3, a temperatura em que o CO<sub>2</sub> se encontra (Kelvin), a pressão em que o CO<sub>2</sub> se encontra (atm), uma constante conforme Equação (4), uma constante conforme Equação (5), uma constante conforme Equação (6).

$$a = \frac{0,45724R^2(T_C)^2}{P_C} \quad (4)$$

$$b = \frac{0,07780RT_C}{P_C} \quad (5)$$

$$\alpha = (1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - (T_R)^{0,5}))^2 \quad (6)$$

A união das Equações (3, 4, 5 e 6) explicitado em volume permite a construção da equação cúbica (Equação 7) para estimar a densidade do CO<sub>2</sub> em uma determinada temperatura e pressão, cujo coeficientes estão listados na Tabela 4.

$$f(v) = a_3v^3 + a_2v^2 + a_1v + a_0 = 0 \quad (7)$$

Tabela 4 – Coeficientes para a Equação de Peng–Robinson

a <sub>3</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>0</sub>
1	$b - \frac{RT}{P}$	$-4b^2 - \frac{2RTb}{P} + \frac{\alpha a}{P}$	$b^3 + \frac{RTb^2}{P} - \frac{\alpha ab}{P}$

Fonte: SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007.

Para aplicação do método de Newton, precisa-se da derivada da Equação (7) em relação ao volume (v) que é a variável para encontrar o volume molar necessário para estimativa de densidade do CO<sub>2</sub> em estado supercrítico, resultando na Equação (8), com os respectivos coeficientes descritos na Tabela 4.

$$f'(v) = 3a_3v^2 + 2a_2v + a_1 \quad (8)$$

#### Equação de Redlich–Kwong

Esta equação foi formulada por Otto Redlich e Joseph Neng Shun Kwong em 1949. A equação de estado de Redlich–Kwong foi uma melhora considerável sobre outras equações de seu tempo. É ainda de interesse, principalmente devido à sua forma relativamente simples.

A equação de Redlich–Kwong é adequada para o cálculo de propriedades em fase gasosa, quando a relação entre a pressão para a pressão crítica (pressão reduzida) é inferior a cerca de metade da proporção da temperatura para a temperatura crítica (temperatura reduzida), ou seja,

$$\frac{P}{P_C} < \frac{T}{2T_C} .$$

A Equação de Redlich–Kwong apresenta-se conforme Equação (9).

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{\sqrt{T}v(v + b)} \quad (9)$$

Sendo: o volume molar (L/mol) do CO<sub>2</sub> em um determinado estado (temperatura e pressão), a constante dos gases ideais conforme Tabela 3, a temperatura em que o CO<sub>2</sub> se encontra (Kelvin), a pressão em que o CO<sub>2</sub> se encontra (atm), uma constante conforme Equação (10), uma constante conforme Equação (11), uma constante conforme Equação (12).

$$a = \frac{0,42748R^2(T_C)^2}{P_C} - (10)$$

$$b = \frac{0,08664RT_C}{P_C} - (11)$$

$$\alpha = \frac{1}{(T_R)^{0,5}} - (12)$$

A união das Equações (9, 10, 11 e 12) explicitado em volume permite a construção da equação cúbica (Equação 13) para estimar a densidade do CO<sub>2</sub> em uma determinada temperatura e pressão, cujo coeficientes estão listados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Coeficientes para a Equação de Redlich–Kwong

<b>a<sub>3</sub></b>	<b>a<sub>2</sub></b>	<b>a<sub>1</sub></b>	<b>a<sub>0</sub></b>
1	$\frac{-RT}{P}$	$-b^2 - \frac{RTb}{P} + \frac{\alpha a}{PT^{0,5}}$	$\frac{\alpha ab}{PT^{0,5}}$

Fonte: SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007.

Para aplicação do método de Newton, precisa-se da derivada da Equação (13) em relação ao volume (*v*) que é a variável para encontrar o volume molar necessário para estimativa de densidade do CO<sub>2</sub> em estado supercrítico, resultando na Equação (14), com os respectivos coeficientes descritos na Tabela 5.

$$f'(v) = 3a_3v^2 + 2a_2v + a_1 \quad (14)$$

#### *Equação de Soave Redlich–Kwong*

Em 1972 Soave substituiu o termo  $\frac{1}{\sqrt{T}}$  da equação Redlich-Kwong (Equação 9) com uma função  $\alpha=f(T,\omega)$  (Equação 18) envolvendo a temperatura e o fator acêntrico de Pitzer (SOAVE, 1972). A função foi concebida para ajustar os dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos e a equação trata muito bem esses materiais, com os parâmetros e sendo muito similares aos



utilizados para a Equação de Redlich–Kwong, com os termos utilizados na Equação (a, b e  $\alpha$ ) puramente empíricos.

A Equação de Soave Redlich–Kwong apresenta-se conforme Equação (15).

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{\alpha a}{v(v + b)} \quad (15)$$

Sendo:  $v$  o volume molar (L/mol) do  $\text{CO}_2$  em um determinado estado (temperatura e pressão),  $R$  a constante dos gases ideais conforme Tabela 3,  $T$  a temperatura em que o  $\text{CO}_2$  se encontra (Kelvin),  $P$  a pressão em que o  $\text{CO}_2$  se encontra (atm),  $a$  uma constante conforme Equação (16),  $b$  uma constante conforme Equação (17),  $\alpha$  uma constante conforme Equação (18).

$$a = \frac{0,42747R^2(T_c)^2}{P_c} \quad (16)$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c} \quad (17)$$

$$\alpha = (1 + (0,48508 + 1,55171\omega - 0,17613\omega^2)(1 - (T_R)^{0,5}))^2 \quad (18)$$

A união das Equações (15, 16, 17 e 18) explicitado em volume permite a construção da equação cúbica (Equação 19) para estimar a densidade do  $\text{CO}_2$  em uma determinada temperatura e pressão, cujo coeficientes estão listados na Tabela 6.

$$f(v) = a_3v^3 + a_2v^2 + a_1v + a_0 = 0 \quad (19)$$

**Tabela 6** – Coeficientes para a Equação de Soave Redlich–Kwong

$a_3$	$a_2$	$a_1$	$a_0$
1	$\frac{-RT}{P}$	$-b^2 - \frac{RTb}{P} + \frac{\alpha a}{P}$	$\frac{-\alpha ab}{P}$

Fonte: SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007.

Para aplicação do método de Newton, precisa-se da derivada da Equação (19) em relação ao volume ( $v$ ) que é a variável para encontrar o volume molar necessário para estimativa de densidade do  $\text{CO}_2$  em estado supercrítico, resultando na Equação (20), com os respectivos coeficientes descritos na Tabela 6.

$$f'(v) = 3a_3v^2 + 2a_2v + a_1 \quad (20)$$

### *Equação de Van der Waals*

Proposta em 1873, a equação de estado de Van der Waals (laureado com Nobel de Física em 1910) foi uma das primeiras a obter melhores resultados que a lei dos gases ideais. Nesta marcante na história equação, o termo  $a$  é chamado o parâmetro de atração e o termo  $b$  o parâmetro de repulsão ou o volume molecular efetivo. Embora a equação seja definitivamente superior à lei dos gases ideais, ela não prevê a formação de uma fase líquida, e, portanto, a concordância com os dados experimentais é limitada por condições em que se forma líquido. Embora a equação de Van der Waals seja comumente referenciada em livros-texto e artigos por razões históricas, é agora obsoleta. Outras equações modernas de complexidade apenas ligeiramente superior são muito mais precisas.

A equação de Van der Waals pode ser considerada como a lei dos gases ideais “melhorada” devido a duas razões independentes:

**a)** As moléculas são consideradas como partículas com volume, e não pontos materiais. Assim,  $b$  não pode ser muito pequeno, menor que alguma constante. Então, nós temos  $(V - b)$  em vez de  $V$ .

**b)** Enquanto as moléculas de um gás ideal não interagem, consideramos que moléculas atraem outras a uma distância dos raios de várias moléculas. Isto não causa efeito no interior do material, mas as moléculas da superfície são atraídas para o material da superfície. Vemos isso como uma diminuição da pressão sobre o revestimento exterior (que é usada na lei dos gases ideais), então escrevemos  $(p + \Delta)$  em vez de  $p$ . Para avaliar esse  $\Delta$ , devemos examinar uma força adicional agindo em um elemento de superfície gasosa. Enquanto a força ( $F$ ) que age em cada molécula de superfície é  $F_{\text{SUPERFÍCIE}} \sim p$ , a força que age sobre o elemento inteiro é  $F_{\text{INTERNO}} \sim p \sim \frac{1}{v^2}$ .

A Equação de Van der Waals apresenta-se conforme Equação (21).

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (21)$$

Sendo: o volume molar (L/mol) do  $\text{CO}_2$  em um determinado estado (temperatura e pressão),  $R$  a constante dos gases ideais conforme Tabela 3,  $T$  a temperatura em que o  $\text{CO}_2$  se encontra (Kelvin),  $P$  a pressão em que o  $\text{CO}_2$  se encontra (atm),  $a$  uma constante conforme Equação (22),  $b$  uma constante conforme Equação (23).

$$a = \frac{24R^2(T_C)^2}{64P_C} \quad (22)$$

$$b = \frac{RT_C}{8P_C} \quad (23)$$

A união das Equações (21, 22 e 23) explicitado em volume permite a construção da equação cúbica (Equação 24) para estimar a densidade do CO<sub>2</sub> em uma determinada temperatura e pressão, cujo coeficientes estão listados na Tabela 7.

$$f(v) = a_3 v^3 + a_2 v^2 + a_1 v + a_0 = 0 \quad (24)$$

Tabela 7 – Coeficientes para a Equação de Van der Waals

<b>a<sub>3</sub></b>	<b>a<sub>2</sub></b>	<b>a<sub>1</sub></b>	<b>a<sub>0</sub></b>
1	$-b - \frac{RT}{P}$	$\frac{a}{P}$	$\frac{-ab}{P}$

Fonte: SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007.

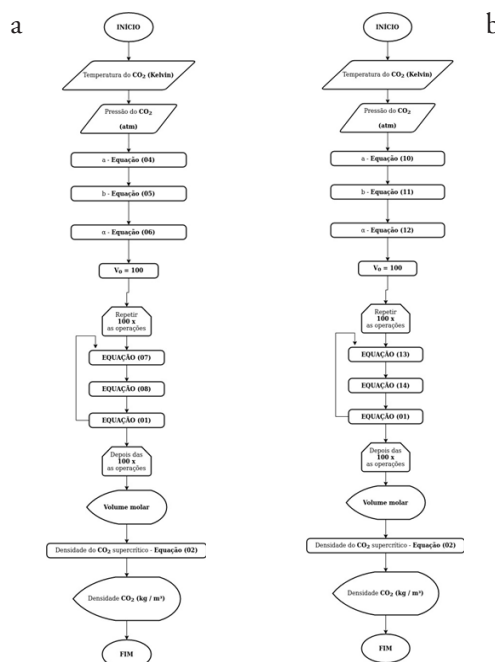
Para aplicação do método de Newton, precisa-se da derivada da Equação (24) em relação ao volume (v) que é a variável para encontrar o volume molar necessário para estimativa de densidade do CO<sub>2</sub> em estado supercrítico, resultando na Equação (25), com os respectivos coeficientes descritos na Tabela 7.

$$f'(v) = 3a_3 v^2 + 2a_2 v + a_1 \quad (25)$$

Fluxogramas de resumo de aplicação das equações de estado

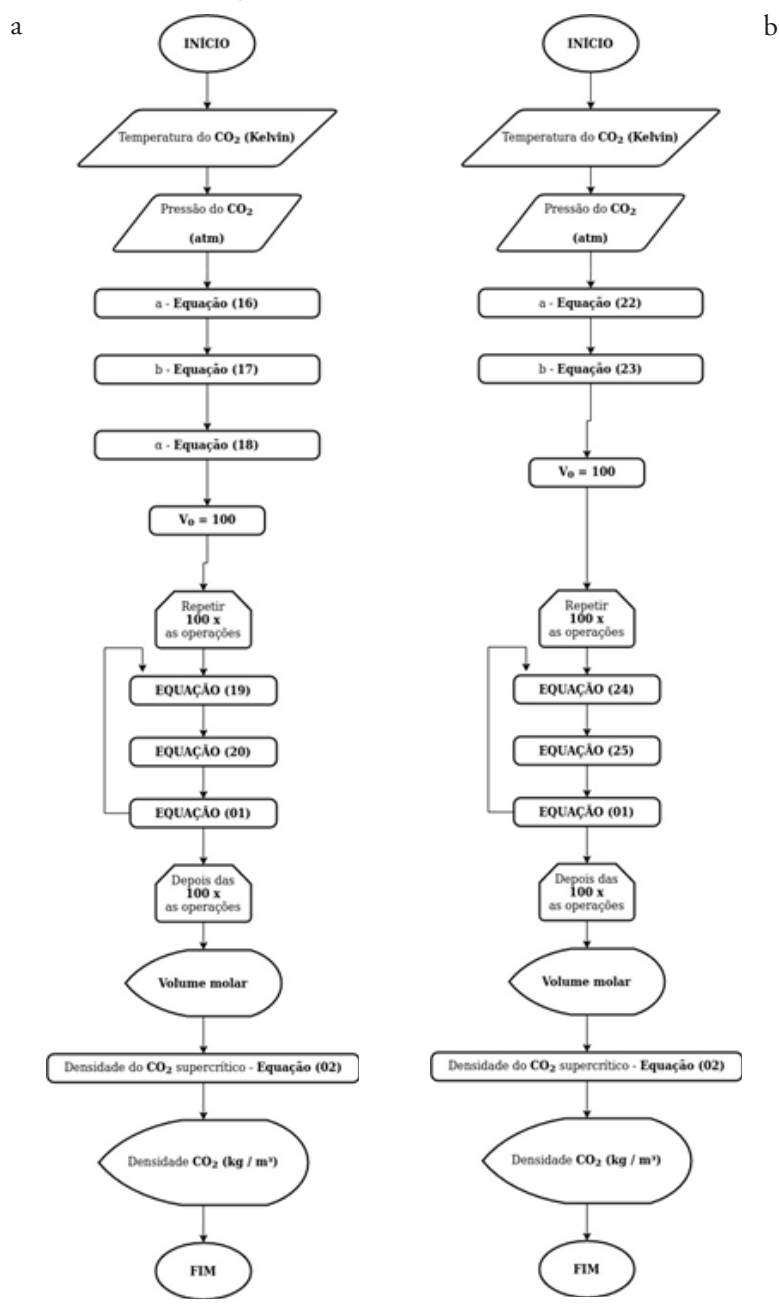
O resumo dos passos necessários para a utilização das equações de Peng-Robinson e Redlich–Kwong é apresentado na Figura 1. A Figura 2 mostra o passo a passo para a utilização das equações de Soave Redlich–Kwong e Van der Waals.

Figura 1 - Passo a passo do cálculo para a utilização das equações de estado. Em (a) a equação de Peng-Robinson e em (b) a equação de Redlich–Kwong



Fonte: Os autores (2020).

**Figura 2** - Passo a passo do cálculo para a utilização das equações de estado. Em (a) a equação de Soave Redlich–Kwong e em (b) a equação de Van der Waals



Fonte: Os autores (2020).

### Resultados e discussões

Os dados obtidos para a densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico empregando as equações de estado (Peng–Robinson, Redlich–Kwong, Soave Redlich–Kwong e Van der Waals) através dos parâmetros de temperatura e pressão foram comparados com os dados experimentais do NIST. Para tanto, foi empregado o método de Newton para encontrar as soluções numéricas para as equações de estado do presente estudo, podendo ser montada a planilha de ensino-aprendizagem nos *softwares* como Microsoft Excel® ou LibreOffice Calc®.

A faixa estudada para comparação dos dados de densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico com os dados do NIST foi de 75 a 250 atm e 310 a 410 K. Portanto, após ter a planilha montada, é fácil trocar os valores de entrada desejados (pressão e temperatura) e avaliar qual equação de estado melhor correspondeu ao valor experimental do NIST. A Figura 3 apresenta alguns exemplos de valores de densidade encontrados para o CO<sub>2</sub> supercrítico com diferentes dados de entrada (cor amarela). As combinações são infinitas e os professores e alunos podem explorar em sala de aula os resultados obtidos, com o respectivo erro percentual para cada pressão e temperatura escolhida para a comparação com o dado experimental do NIST.

**Figura 3** - Exemplos de utilização da planilha de ensino para comparar os dados calculados de densidade para o CO<sub>2</sub> supercrítico com os valores tabelados do NIST. (a) 100 atm e 320 K, (b) 80 atm e 400K, e (c) 98 atm e 355 K

(a)	Estado do CO2 Supercrítico			Faixa	
	Pressão (atm)	T (K)	NIST	T (K)	Pressão (atm)
	100	320	377,1172	310 – 410	75 – 250
	Densidade (kg / m <sup>3</sup> )		Erro (%)		
	Peng – Robinson	382,2752	1,3677%		
	Redlich – Kwong	157,4913	58,2381%		
	Soave Redlich – Kwong	605,4436	60,5452%		
	Van der Waals	447,4683	18,6550%		

(b)	Estado do CO2 Supercrítico			Faixa	
	Pressão (atm)	T (K)	NIST	T (K)	Pressão (atm)
	80	400	136,4612	310 – 410	75 – 250
	Densidade (kg / m <sup>3</sup> )		Erro (%)		
	Peng – Robinson	126,5041	7,2967%		
	Redlich – Kwong	101,9830	25,2659%		
	Soave Redlich – Kwong	125,6466	7,9251%		
	Van der Waals	130,9825	4,0148%		

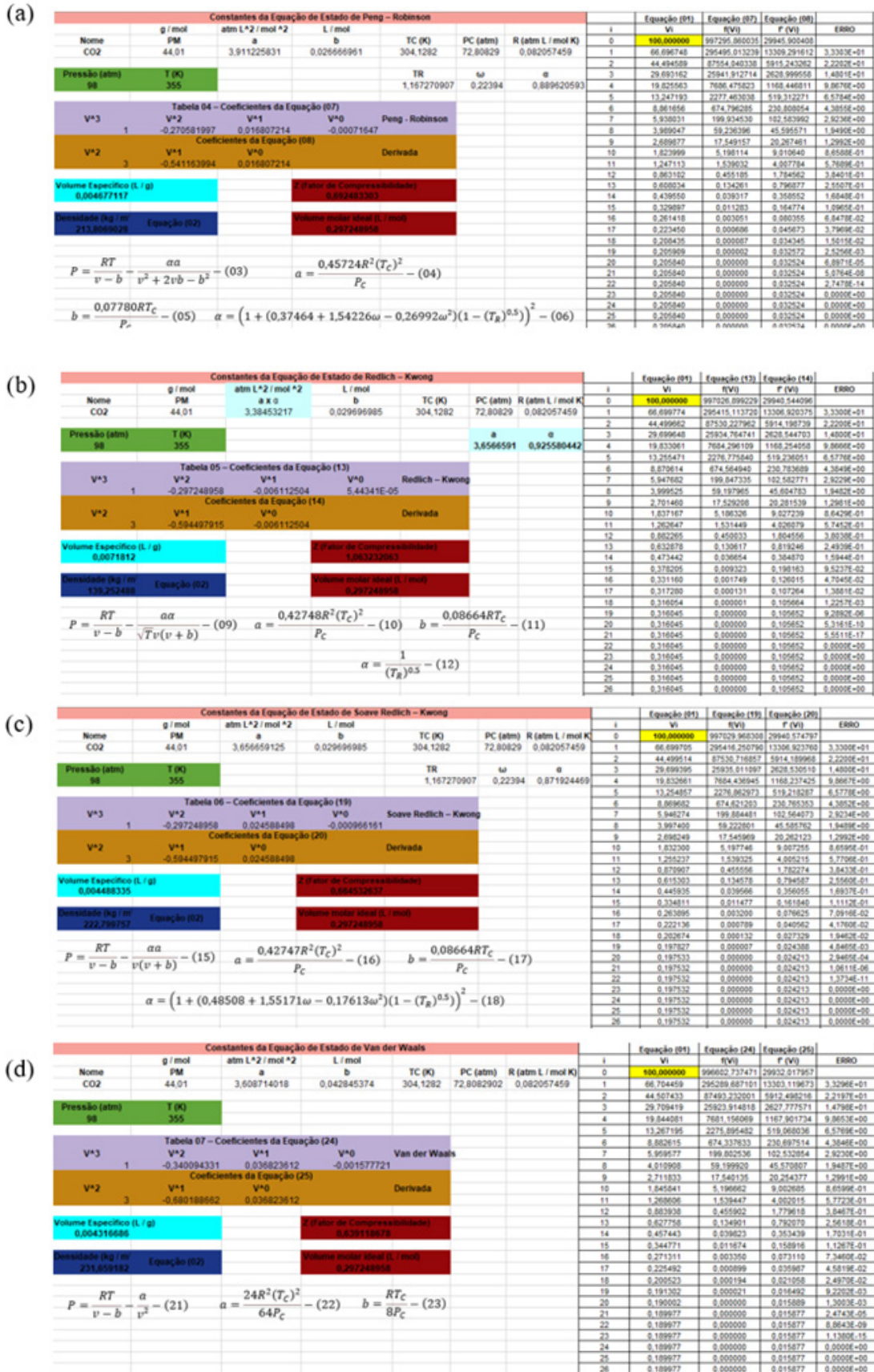
  

(c)	Estado do CO2 Supercrítico			Faixa	
	Pressão (atm)	T (K)	NIST	T (K)	Pressão (atm)
	98	355	204,4286	310 – 410	75 – 250
	Densidade (kg / m <sup>3</sup> )		Erro (%)		
	Peng – Robinson	213,8069	4,5876%		
	Redlich – Kwong	139,2525	31,8821%		
	Soave Redlich – Kwong	222,7998	8,9866%		
	Van der Waals	231,6592	13,3204%		

Fonte: Os autores (2020).

A Figura 4 apresenta o visual da planilha de ensino para cada uma das equações de estado, afim de encontrar os dados mostrados na Figura 3.

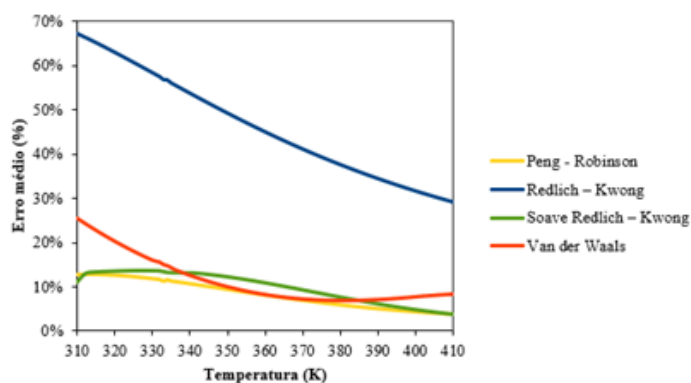
Figura 4 - Planilha de ensino para cálculo da densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico para as equações de estado. (a) Equação de Peng-Robinson, (b) Redlich-Kwong, (c) Soave Redlich-Kwong, e (d) Van der Waals



Fonte: Os autores (2020).

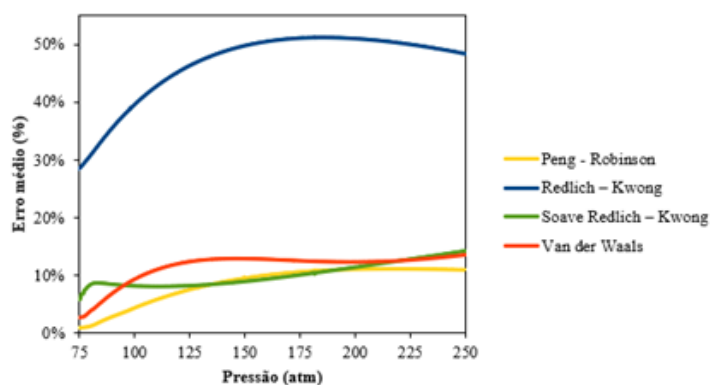
A Figura 5 apresenta os erros percentuais médios dos valores de densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico encontrados para cada equação de estado em comparação com os dados experimentais do NIST para o parâmetro de temperatura. A equação que descreveu os valores experimentais do NIST com maior precisão foi a de Peng-Robinson, a qual apresentou erro médio de 3,88 a 12,82%. A equação de Van der Waals representou os dados com valores próximos aos da equação de Peng-Robinson a partir de 350 K. A equação de Soave Redlich-Kwong apresentou resultados semelhantes aos da equação de Peng-Robinson nas menores e nas maiores temperaturas. Comportamento semelhante foi observado para o parâmetro de pressão (Figura 6), onde a maior precisão foi alcançada com a equação de Peng-Robinson, e novamente os dados de Redlich-Kwong não foram suficientemente representativos dos dados do NIST e apresentaram o maior erro médio (%).

**Figura 5** - Erros percentuais médios de densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico encontrados para cada equação de estado em comparação com os dados experimentais do NIST para o parâmetro de temperatura



Fonte: Os autores (2020).

**Figura 6** - Erros percentuais médios de densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico encontrados para cada equação de estado em comparação com os dados experimentais do NIST para o parâmetro de pressão

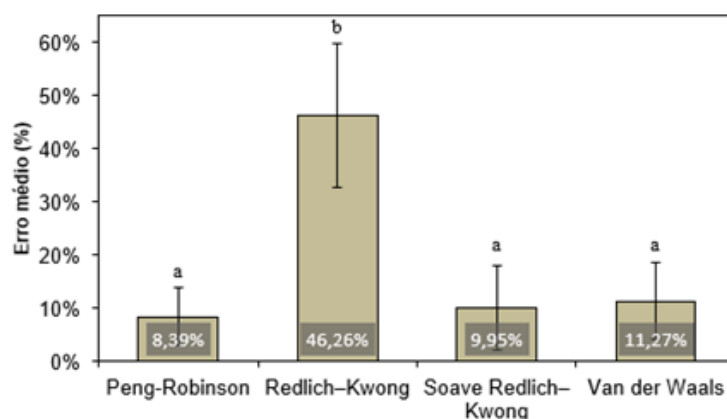


Fonte: Os autores (2020).

Embora superior à equação de estado de Van der Waals, a Redlich-Kwong trata pobremente no que diz respeito à fase líquida e, portanto, não pode ser usada para calcular com precisão equilíbrio líquido-vapor. No entanto, pode ser usada em conjunto com correlações de fase líquidas separadas para este fim.

A Figura 7 apresenta o resumo de erro médio com o desvio padrão para a adequação de cada uma das equações de estado em relação à temperatura e pressão para prever a densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico em comparação com os dados do NIST. A equação de Peng-Robinson apresentou o menor erro médio (8,39 ± 5,34%) seguida da equação de Soave Redlich-Kwong (erro de 9,95 ± 7,99%) e Van der Waals (erro de 11,27 ± 7,24%). Estatisticamente, essas três equações de estado são iguais e diferiram da equação de Redlich-Kwong pelo *teste de Tukey* ( $p < 0,05$ ).

**Figura 7** - Erro médio (%) de adequação de cada uma das equações de estado em relação à temperatura e pressão para prever a densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico em comparação com os dados do NIST



Fonte: Os autores (2020).

Para a maior parte, a equação de Peng-Robinson apresenta desempenho semelhante à equação de Soave, embora seja geralmente superior na predição da densidade de líquidos de diversos materiais, especialmente os apolares, o que corrobora com os dados encontrados. A equação de Redlich-Kwong apresentou erro médio de 46,64 ± 13,61%, e não conseguiu prever satisfatoriamente o valor aproximado de densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico nas faixas de temperatura e pressão em estudo (Figura 7).

É importante destacar que esse tipo de correlação das equações de estado com dados experimentais é importante para a simulação de processos industriais, pois cada equação de estado apresenta um tipo de resolução e adequação. Além disso, os alunos de graduação devem ser ensinados a visualizar essas diferenças com problemas práticos, assim como o apresentado.

Planilhas como esta apresentada no presente estudo também podem ser montadas para a simulação de processos, como por exemplo, para prever o rendimento de extração utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico (CABEZA *et al.*, 2016) this program could simulate the dynamic concentration profiles inside the column, being a useful teaching tool. The model comprises non-stationary mass balances for recovered compounds in both phases (solid and supercritical CO<sub>2</sub>). Dessa forma, as planilhas de ensino-aprendizagem são uma ferramenta promissora para o ensino presencial ou online.



## Considerações finais

A densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico foi calculada com diferentes equações de estado, e as equações de Peng-Robinson, Soave Redlich-Kwong e Van der Waals se adequaram aos dados experimentais do NIST. A equação de Redlich-Kwong apresentou erro médio de  $46,64 \pm 13,61\%$  e não foi satisfatória para prever o valor aproximado de densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico. Assim, a planilha de ensino-aprendizado se mostrou uma ferramenta fácil e rápida para comparar dados calculados com os tabelados.

Os resultados obtidos mostram novas oportunidades para os professores trabalharem as equações de estado em sala de aula, tanto no ensino presencial como no remoto (online). Uma das equações não se adequou de forma satisfatória aos dados experimentais, e isso é importante para levantar questionamentos entre os alunos e promover debates sobre os assuntos trabalhados.

## Referências

- BURKHOLDER, E.; HWANG, L.; WIEMAN, C. Evaluating the problem-solving skills of graduating chemical engineering students. **Education for Chemical Engineers**, v. 34, p. 68-77, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ece.2020.11.006>
- CABEZA, A.; SOBRÓN, E.; GARCÍA-SERNA, J.; COCERO, M. J. Simulation of the supercritical CO<sub>2</sub> extraction from natural matrices in packed bed columns: User-friendly simulator tool using Excel. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 116, p. 198-208, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.020>
- FEISE, H. J.; SCHAER, E. Mastering digitized chemical engineering. **Education for Chemical Engineers**, v. 34, p. 78-86, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ece.2020.11.011>
- MARTÍN, Á.; BERMEJO, M. D.; MATO, F. A.; COCERO, M. J. Teaching advanced equations of state in applied thermodynamics courses using open source programs. **Education for Chemical Engineers**, v. 6, n. 4, p. 114-121, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ece.2011.08.003>
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. 4. ed. New York: McGraw-Hill Book Co, 1987.
- RIPOLL, V.; GODINO-OJER, M.; CALZADA, J. Teaching chemical engineering to biotechnology students in the time of COVID-19: Assessment of the adaptation to digitalization. **Education for Chemical Engineers**, v. 34, p. 21-32, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ece.2020.11.001>

---

SMITH, J. M.; VAN NESS, H.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197-1203, 1972. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)

SPERANDIO, D.; MENDES, J. T.; SILVA, L. H. M. **Cálculo numérico: características matemáticas e computacionais dos métodos numéricos**. São Paulo: Prentice Hall, 2003.

XIONG, K.; CHEN, Y. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from tangerine peel: Experimental optimization and kinetics modelling. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 164, p. 412-423, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.09.032>