­ **IMPORTÂNCIA DAS PROPRIEDADES TERMO-FÍSICO-QUÍMICAS NOS CÁLCULOS DE PROCESSOS**

**Leonardo Oliveira Santos de Santana1**; Ewerton Emmanuel da Silva Calixto2 Fernando Luiz Pellegrini Pessoa3

1 Graduando em engenharia química; Iniciação científica – SENAI- CIMATEC); leosantana049@gmail.com

2 Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; ewerton.calixto@fieb.org.br

3 Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; fernando.pessoa@fieb.org.br

**RESUMO**

O conhecimento de propriedades físico-químicas é de extrema importância no estudo de processos e sua precisão implica em desvios da realidade (discrepância entre os valores simulados e da planta), que causam impactos de natureza econômica nos processos. Dessa forma, as incertezas contidas nos dados devem ser levadas em conta no momento do cálculo, e da simulação, com isso, novas metodologias estão sendo propostas, especialmente abordagens com forte base estatística, como as abordagens de monte Carlo. Baseado nisso, este trabalho trás um breve overview sobre a importância das propriedades e como essa incerteza impacta e pode ser minimizada.

**PALAVRAS-CHAVE:** Propriedades termodinâmicas, Processos químicos, Incerteza, Minimização de incertezas.

**1. INTRODUÇÃO**

 O conhecimento de propriedades físico-químicas é de suma importância para o estudo de processos (bio)químicos e petroquímicos, seja na etapa de projeto (modelagem, simulação e otimização) dos equipamentos ou na rotina de operação dos mesmos. Todos os engenheiros químicos devem procurar na literatura dados a respeito de tais propriedades, sejam dados da substância pura, ou de misturas; a fim de compreenderem melhor o processo de interesse.1

Para encontrar tais informações é importante saber onde procurá-las, quais são as fontes mais confiáveis para obtenção de dados e quais as metodologias podem ser empregadas para estimar esses valores, caso eles não sejam encontrados ou o uso do dado esteja comprometido por qualquer motivo. Existe hoje um volume considerável de literatura produzida que apresentam esses dados de forma direta ou que os estimam a partir de correlações. Os dados mais comuns já estão sendo organizados em handbooks ou em bancos de dados disponíveis na internet, de forma a facilitar a busca por tais informações.1

Dados de equilíbrio de fase são de fundamental importância no design, na operação e na compreensão de processos de separação, como destilação, extração, absorção e cristalização. Alguns livros de referência e bancos de dados contém dados experimentais de composição, pressão e temperatura das fases em equilíbrio. Para aplicações gerais são mais convenientes os dados reduzidos a parâmetros que levam em conta os erros experimentais. As principais equações de equilíbrio de fase serão mencionadas brevemente, de forma a facilitar a compreensão de quais parâmetros são usados para representar os equilíbrios de fase.1

**2. METODOLOGIA**

 A metodologia desse artigo consistiu em uma revisão bibliográfica e uma atualização da literatura base deste trabalho Frendensland & Rasmussen (1980)1. Abordando a importâncias das equações de estado e da confiabilidade dos dados nos cálculos de processos. Demonstrando que diferenças nas bases de dados e nos modelos de equações podem significar um erro significativo. Além disso, técnicas de minimização de incertezas foram pesquisadas.

**3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

 Os engenheiros químicos, principalmente aqueles com experiência no desenvolvimento ou projeto de processos, conhecem a importância das propriedades de substâncias puras e misturas nos cálculos de processo. O acesso rápido e eficiente a dados confiáveis e métodos adequados é um dos principais problemas encontrados por esses engenheiros. O uso de dados imprecisos e correlações inadequadas vem se tornando a principal fonte de imperfeições na simulação de processos. Torna-se evidente então a necessidade de um sistema de propriedades confiável.2

A confiabilidade depende principalmente da precisão e confiança das informações das propriedades termodinâmicas. Pequenos erros nestas informações podem afetar significativamente a performance técnica e econômica de uma planta industrial, podendo inclusive fazer distinção entre a viabilidade ou não de um processo. Embora as falhas no projeto de uma planta sejam uma combinação de vários erros, quando o erro é consequência da obtenção destes dados, nem sempre é possível operar a planta satisfatoriamente.

 A compilação de dados confiáveis é um dos principais problemas encontrados durante o projeto de processos. Muitas vezes ocorrem casos de estarem registrados na literatura diferentes valores para uma mesma propriedade, o que dificulta a escolha do melhor valor. Os desvios existentes são causados não somente devido aos diferentes métodos de medida utilizados pelos autores, como também por impurezas que não foram rigorosamente analisadas. A dificuldade na escolha do melhor valor ocorre principalmente por não ser possível ao engenheiro avaliar a qualidade dos diferentes valores, uma vez que normalmente nenhuma avaliação crítica se encontra associada aos valores apresentados.3

Dessa forma, vários estudos têm mostrado o impacto que pequenos erros nas propriedades podem gerar na estimativa do custo de uma planta. VAN DE KRAATS (1980) cita por exemplo, que um erro de 5% na temperatura crítica e 10% em pressão crítica podem causar um erro de 25% no calor específico, podendo proporcionar uma diferença de US$ 2.225.000 (valores de 1979) na estimativa de custo de uma planta de produção de gasolina com capacidade de 570 m3/dia. Um erro de 1K em um refrigerante, vaporizado em uma planta de liquefação de gás, pode causar uma perda de produção de 1% correspondente a US$ 5.000.000/ano. CHAPPELEAR et al. (1977) mostraram que a recuperação de etano calculada com 5 correlações diferentes para a constante de equilíbrio de fases varia de 82% a 88%, o que corresponde a uma perda de US$ 200.000/ano. PESSOA e PERLINGEIRO (1988) verificaram que dependendo do modelo e dos dados utilizados para representar o equilíbrio de fases no projeto de colunas de destilação, este projeto pode apresentar um erro de 50% nas dimensões dos equipamentos, Além da aplicação econômica (SADHUKHAN et al. 2014) aborda o aspecto ambiental que a incerteza nos dados pode causar com ênfase na avaliação do ciclo de vida, da planta ou do produto.4

Uma vez que pequenos desvios podem causar impactos de natureza econômica nos processos, se torna essencial o desenvolvimento de modelos termodinâmicos simples e precisos, que sejam capazes de prever o comportamento das fases de novos sistemas ou de novas substâncias, o desenvolvimento desses modelos requer:

(i) melhores métodos de predição de propriedades de misturas reais, especialmente os coeficientes de atividade em função da temperatura e composição;

(ii) desenvolvimento adicional do método de contribuição de grupos para predizer o comportamento real da fase líquida;

(iii) modelos termodinâmicos para misturas de componentes acima e abaixo da temperatura crítica; em geral, equações de estado que descrevam com suficiente precisão o comportamento de misturas nas vizinhanças da temperatura crítica ou a formulação de uma fugacidade padrão disponível para temperatura acima do ponto crítico;

(iv) modelos teóricos estendidos para misturas multicomponentes não-ideais com presença de eletrólitos, levando também em conta reações químicas junto com o equilíbrio de fases.

Os modelos para o cálculo do equilíbrio de fases, indispensáveis no projeto de processos, podem ser formulados em termos de coeficientes de atividade ou de Equações de Estado Cúbicas. Os modelos para o coeficiente de atividade encontram larga aplicação na predição do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) para misturas contendo componentes apolares e polares em baixas e médias pressões e, exceto pelo desenvolvimento continuado dos métodos de contribuição de grupos e pelas soluções de eletrólitos, o campo parece ter alcançado a maturidade. As equações de estado cúbicas (EEC) são largamente aplicadas na indústria para a predição do ELV em sistemas de hidrocarbonetos em baixas e altas pressões.

A busca por propriedades para compostos puros ou misturas pode ser dificultosa e consumir bastante tempo, o uso facilitado de ferramentas computacionais e da internet permitiu então o uso abrangente de bancos de dados, que surgem como uma solução para encontrar mais facilmente as propriedades nas condições de pressão, temperatura e composição desejadas.

Em geral, os bancos de dados de propriedades termodinâmicas podem ser classificados em 3 categorias. Os bancos desenvolvidos para fins didáticos em universidades e centros de pesquisa; os bancos cujos dados são desenvolvidos para uso próprio em indústrias químicas; e por fim bancos desenvolvidos e comercializados por empresas de consultoria. As principais bases de dados de propriedades são o DIPPR, o DECHEMA, o Dortmund Data bank (DDB) e o NIST web book.

Essas bases de dados são amplamente utilizadas em simuladores de processos. Todo simulador conta com pelo menos uma base de dados, mas normalmente as bases de dados não contém dados para todos os compostos, o que implica no uso de mais de uma base de dados nos simuladores, de forma a sobrepor e abranger uma quantidade maior de substâncias.

Esses simuladores de processos químicos, bioquímicos e petroquímicos são programas computacionais cruciais na síntese e otimização de processos industriais, nos estágios iniciais de cálculos de balanço material e de energia, e nos estágios finais de projetos de processos industriais para o cálculo e validação das condições operacionais do processo. Além disso são bastante uteis nas paradas e partidas de plantas industriais, e nos trabalhos de rotina para implementação de melhorias nos processos produtivos, na simulação de possíveis mudanças operacionais, bem como para descobrir a origem de falhas na produção. Existe um gigantesco número de softwares de simulação disponíveis no mercado, grátis ou pagos, para fins educacionais ou para fins comerciais. Neste capítulo um breve descritivo de alguns desses softwares será explorado com o objetivo de auxiliar o leitor na escolha e na utilização de simuladores de processos.5

Os principais simuladores de processos disponíveis no mercado hoje são o Aspen Plus, Aspen HYSYS, SuperPro Designer e ICAS, e sua função básica é efetuar o cálculo do balanço de massa e energia em plantas industriais. Esses softwares fazem uso de métodos iterativos para efetuar o cálculo dos balanços na planta, incluindo cálculos de custo em alguns casos.

Tendo em vista a necessidade de acurácia nos dados, se torna de suma importância o uso de abordagens que minimizem esses desvios da realidade e diminuam a diferença entre os resultados teóricos da simulação e reais na planta. Essas abordagens devem levar em conta os erros e as incertezas contidos nos dados de propriedades e nos modelos de predição. Algumas abordagens já estão sendo propostas, como a abordagem de Monte Carlo, gPC (generalized polynomial chaos) e outras abordagens estocásticas, que a partir da aleatoriedade dos erros tenta minimizar a partir de distribuições de probabilidade o erro nos cálculos.

**4. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

 As propriedades termo-físico-químicas afetam todos os aspectos de um processo industrial. O que torna a discussão sobre a acurácia e a importância de se obter esses dados de propriedades de maneira confiável e precisa cada vez mais importante. O uso de propriedades termo-físico-químicas nos cálculos de processos é essencial, especialmente no uso de simuladores de processos industriais, como o Aspen HYSYS, softwares importantíssimos dentro das indústrias e no cotidiano do estudante e do engenheiro químico. As incertezas nos cálculos e nos dados disponíveis implicam em erros na simulação e distorções que podem implicar em perdas econômicas no processo. O estudo do impacto das incertezas se torna muito importante e abordagens baseadas na estatística, como a de monte Carlo já estão sendo utilizadas para minimizar os impactos desses erros. Dessa forma estudos, relacionados à minimização de propagação de incertezas se tornam muito importantes para aproximar as simulações da realidade vivida na indústria.

**5. REFERÊNCIAS**

1 RASMUSSEN, P & FRENDESLUND, A. **Data banks for Chemical engineers**, Copenhagen: Tidsskriftet Dansk Kemi, 1980.

2 Gmehling, J. **Potential of thermodynamic tools (group contribution methods, factual data banks) for the development of chemical processes**, Fluid Phase equilibria, pp. 161-173, 2003.

3 Lacerda, R. F. **STI- um sistema inteligente para cálculo de proriedades termodinâmicas**, Rio de Janeiro: Tese- Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE., 1993.

4 Sadhukhan, J. **Biorefineries and chemical processes**: Design, integration and sustainability analysis, John Wiley & Sons, 2014.

5 Peters,M. **Plant design and economics for chemical engineers**, New York: McGraw-Hill, 2003.

# 6 Vasquez, V. R. & Whiting, W. B. Effect of Systematic and Random Errors in Thermodynamic Models on Chemical Process Design and Simulation:  A Monte Carlo Approach.,1999.