

Tese de Doutorado

Modelagem e Simulação da Solubilidade de Sais em Sistemas Aquosos com Monoetilenoglicol

José Augusto Furtado de Oliveira

Natal, junho de 2014

José Augusto Furtado de Oliveira

Modelagem e Simulação da Solubilidade de Sais em Sistemas Aquosos com Monoetilenoglicol

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chivone Filho e coorientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

Natal/RN
Junho/2014

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede
Catalogação da Publicação na Fonte

Oliveira, José Augusto Furtado de.

Modelagem e Simulação da Solubilidade de Sais em Sistemas Aquosos com Monoetilenoglicol / José Augusto Furtado de Oliveira. - Natal, 2014.

176 p.; il.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Coorientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Solubilidade - Tese. 2. Eletrólitos - Tese. 3. Monoetilenoglicol - Tese. 4. Mistura de Solventes - Tese. 5. Processamento de Gás Natural - Tese. 6. Python - Tese. I. Chiavone Filho, Osvaldo. II. Dantas Neto, Afonso Avelino. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 544.77.051.7

Resumo

OLIVEIRA, José Augusto Furtado de - Modelagem e Simulação da Solubilidade de Sais em Sistemas Aquosos com Monoetilenoglicol. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), Natal/RN, Brasil. Área de Concentração: Engenharia de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Coorientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

O processamento primário do gás natural em plataformas como a do Campo de Mexilhão (PMXL-1) na Bacia de Santos, onde o Monoetileno glicol (MEG) tem sido utilizado como inibidor da formação de hidratos, apresenta problemas operacionais causados por incrustações de sal na unidade de recuperação do MEG. Pesquisa bibliográfica e análise dos dados de solubilidade de sal em misturas de solventes, a saber: água e MEG, revelam que estudos experimentais estão disponíveis para um número relativamente restrito das espécies iônicas presentes na água produzida, tais como NaCl e KCl. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método de cálculo para a solubilidade de um sal em misturas de solventes, neste caso, para o NaCl ou KCl em misturas aquosas contendo MEG. O método de cálculo estendeu o modelo de Pitzer, com a abordagem de Lorimer, para sistemas aquosos contendo um sal e um outro solvente (MEG). A linguagem Python no ambiente de desenvolvimento integrado (IDE) Eclipse foi usada na criação de aplicativos computacionais. Os resultados indicam a viabilidade da modelagem proposta para uma série de dados de solubilidade do sal (NaCl ou KCl) em misturas de água e MEG. Além disso, o aplicativo desenvolvido em Python tem demonstrado ser adequado para estimação de parâmetros e de simulação.

Palavras-chave: solubilidade. eletrólitos. monoetilenoglicol. mistura de solventes. processamento de gás natural. Python.

José Augusto Furtado de Oliveira

Modelagem e Simulação da Solubilidade de Sais em Sistemas Aquosos com Monoetilenoglicol

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

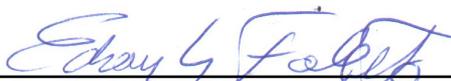
Trabalho aprovado. Natal, 02 de Junho de 2014:



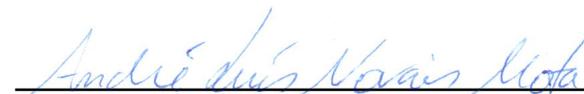
Prof. Dr. Osvaldo Chivovone Filho
Orientador - UFRN



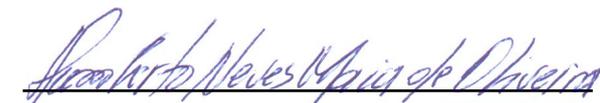
**Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas
Neto**
Coorientador - UFRN



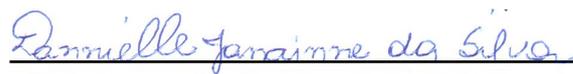
Prof. Dr. Edson Luiz Foletto
Membro Externo - UFSM



Prof. Dr. André Luís Novais Mota
Membro Externo - UFERSA



**Prof. Dr. Humberto Neves Maia de
Oliveira**
Membro Interno - UFRN



Dr.ª. Danielle Janainne da Silva
Membro Interno - UFRN

Abstract

OLIVEIRA, José Augusto Furtado de - Modeling and Simulation of the Solubility of Salts in Aqueous Systems with Monoethyleneglycol. Doctoral Thesis, Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), Program of Postgraduation in Chemical Engineering (PPGEQ), Natal/RN, Brazil. Concentration Area: Process Engineering.

Supervisor: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Joint Supervisor: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Primary processing of natural gas platforms as Mexilhão Field (PMXL-1) in the Santos Basin, where monoethylene glycol (MEG) has been used to inhibit the formation of hydrates, present operational problems caused by salt scale in the recovery unit of MEG. Bibliographic search and data analysis of salt solubility in mixed solvents, namely water and MEG, indicate that experimental reports are available to a relatively restricted number of ionic species present in the produced water, such as NaCl and KCl. The aim of this study was to develop a method for calculating of salt solubilities in mixed solvent mixtures, in explantion, NaCl or KCl in aqueous mixtures of MEG. The method of calculating extend the Pitzer model, with the approach Lorimer, for aqueous systems containing a salt and another solvent (MEG). Python language in the Integrated Development Environment (IDE) Eclipse was used in the creation of the computational applications. The results indicate the feasibility of the proposed calculation method for a systematic series of salt (NaCl or KCl) solubility data in aqueous mixtures of MEG at various temperatures. Moreover, the application of the developed tool in Python has proven to be suitable for parameter estimation and simulation purposes.

Keywords: solubility. electrolytes. monoethyleneglycol. mixture of solvents. natural gas processing. Python.

*Dedico este trabalho à minha esposa **Marizete de Melo Oliveira** e aos meus filhos,
Jéssica de Melo Oliveira e **Samuel Furtado de Oliveira**,
cuja simples existência faz tudo valer a pena!*

Agradecimentos

Ao Senhor Jesus, em primeiro lugar, por *TUDO!* Sem Ele nada seria possível e realizável!

À minha esposa Marizete e meus filhos, Jéssica e Samuel, pelo *AMOR!*

À minha mãe, Eudézia, pela *EDUCAÇÃO* e *SUPORTE*, além do natural para uma mãe, que foram-me dados!

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo *APOIO FINANCEIRO*.

Ao Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) pela formação do grupo de *PESQUISA* do MEG no Laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases (FOTEQ).

Ao Prof. Osvaldo Chiavone Filho pela *ORIENTAÇÃO* e *DEDICAÇÃO* no desenvolvimento desta tese de doutorado.

Ao Prof. Afonso Avelino Dantas Neto pelo *APOIO* junto ao Programa de Recursos Humanos ANP-14 (PRH ANP-14).

Ao Prof. Eduardo Lins de Barros Neto pelo *INCENTIVO*.

Ao Prof. Humberto Neves Maia de Oliveira pelo "*CAFEZINHO!*"

Ao Prof. José Romualdo Dantas Vidal e Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura pelo *ESTÍMULO* e *AMIZADE*.

À Maria José de Sousa Brunet pela *PACIÊNCIA* e *RAPIDEZ* nas diversas solicitações de vital importância deste projeto.

À Prof^a Márcia Maria Lima Duarte pela *COMPREENSÃO*.

À Eusamar Coelho de Lima e à José Medeiros dos Santos pela *AMIZADE* e pelo *APOIO ADMINISTRATIVO* rápido e eficiente.

Ao aluno de iniciação científica Bruno Dezan Samorini pela *EFICIÊNCIA*.

Ao pessoal do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) e do laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases (FOTEQ) pelo *COLEGUISMO*.

E a todos que, embora não citados aqui, *COLABORARAM* de forma direta ou indireta para o desenvolvimento desta tese de doutorado. **MUITÍSSIMO OBRIGADO!**

*“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu.
(Bíblia ACF, Eclesiastes 3:1)*

Sumário

1	INTRODUÇÃO	3
1.1	Atividade de Produção no Campo de Mexilhão	3
1.2	Formação de Hidratos em Tubulações	6
1.3	Estrutura dos Hidratos	7
1.4	Inibição da Formação de Hidratos	7
1.5	O Monoetilenoglicol	8
1.6	Uso do MEG como Inibidor da Formação de Hidratos	9
1.7	Processos de Recuperação e de Regeneração do MEG	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Equilíbrio de Fases para Sistemas com Eletrólitos	19
2.1.1	Escalas de concentração	19
2.1.2	Potencial químico	20
2.1.3	Estado padrão	21
2.1.4	Coeficiente de atividade médio iônico e molalidade média iônica	22
2.1.5	Leis limitantes	23
2.1.6	Energia livre de Gibbs para soluções eletrolíticas reais	25
2.1.7	Fugacidade	26
2.2	Dados Experimentais de Solubilidade	27
2.3	Modelos Termodinâmicos para Eletrólitos	29
2.3.1	Logaritmos ideal e de excesso da solubilidade de um sal em mistura de solventes	29
2.3.2	Equação de Setchenov	29
2.3.3	<i>Modelo de Pitzer</i>	30
2.4	Outros Modelos Termodinâmicos	31
2.5	Ferramentas Computacionais	33
3	METODOLOGIA	37
3.1	Estratégia para Abordagem do Trabalho	38
3.2	Seleção dos Sistemas	39
3.3	Dados Experimentais Utilizados	40
3.4	Sistema Internacional de Unidades	41
3.5	Molalidade e Fração Molar	41
3.5.1	Cálculo da molalidade do sal na mistura de solventes	41
3.5.2	Cálculo da fração molar de MEG livre de sal na mistura de solventes	41
3.6	Constantes Dielétricas	42
3.6.1	Cálculo das constantes dielétricas dos solventes puros	42

3.6.2	Cálculo da constante dielétrica da mistura de solventes	42
3.7	Densidades Absolutas	42
3.7.1	Cálculo das densidades absolutas dos solventes puros	42
3.7.2	Cálculo das densidades absolutas da mistura de solventes	42
3.8	Coefficiente de Atividade	43
3.8.1	Cálculo do coeficiente de atividade do sal pelo <i>Modelo de Pitzer</i>	43
3.8.2	Cálculo do coeficiente de atividade do sal em MEG	43
3.8.3	Constante de Debye-Hückel	44
3.8.3.1	Cálculo da constante de Debye-Hückel para a água	44
3.8.3.2	Cálculo da constante de Debye-Hückel para o MEG	44
3.8.3.3	Cálculo da constante de Debye-Hückel para a mistura de solventes	44
3.8.4	Parâmetros do <i>Modelo de Pitzer</i> em água	44
3.8.4.1	Cálculo dos parâmetros do <i>Modelo de Pitzer</i> para o NaCl em água	44
3.8.4.2	Cálculo dos parâmetros do <i>Modelo de Pitzer</i> para o KCl em água	45
3.8.5	Parâmetros do <i>Modelo de Pitzer</i> em MEG e em mistura de solventes	46
3.8.5.1	Cálculo dos parâmetros do <i>Modelo de Pitzer</i> em MEG	46
3.8.5.2	Cálculo dos parâmetros do <i>Modelo de Pitzer</i> em mistura de solventes	46
3.9	Equações para Ajuste por Regressão de Dados Experimentais	47
3.9.1	Molalidade do sal em solvente simples como função da temperatura	47
3.9.2	Potencial químico padrão de excesso do sal em mistura de solventes como função da fração molar do MEG livre de sal e da temperatura	47
3.10	Propriedades de Excesso Apresentadas em Lorimer (1993)	47
3.11	Constantes Físico-Químicas e Parâmetros Utilizados	48
3.12	Algoritmos	48
3.12.1	Sub-rotina Pitzer	49
3.12.2	Sub-rotina beta1_MEG	49
3.12.3	Sub-rotina prop_mix	50
3.12.4	Sub-rotina b_mix	51
3.12.5	Cálculo da molalidade do sal em solvente simples como função da temperatura	52
3.12.6	Cálculo do potencial padrão de excesso do sal na mistura de solventes	52
3.12.7	Cálculo das propriedades de mistura	52
3.13	Programa JAFOSMS	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1	Sistemas com NaCl	61
4.1.1	Sistemas com solvente simples	61
4.1.1.1	Sistema H ₂ O+NaCl	61
4.1.1.2	Sistema MEG+NaCl	63
4.1.2	Sistema com mistura água e MEG (H ₂ O+MEG+NaCl)	65
4.1.2.1	Potencial químico padrão de excesso do NaCl na mistura água e MEG (Regressão)	65

4.1.2.2	Potencial químico padrão de excesso do NaCl na mistura água e MEG (Predição)	68
4.1.2.3	Molalidade do NaCl na mistura água e MEG	69
4.1.2.4	Molalidade do NaCl na mistura água e MEG (Predição)	70
4.1.2.5	Logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG	71
4.1.2.6	Logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG (Predição)	72
4.1.2.7	Coefficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG	73
4.1.2.8	Coefficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG (Predição)	74
4.1.2.9	Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG	75
4.1.2.10	Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG (Predição)	76
4.2	Sistemas com KCl	77
4.2.1	Sistemas com solvente simples	77
4.2.1.1	Sistema H ₂ O+KCl	77
4.2.1.2	Sistema MEG+KCl	79
4.2.2	Sistema com mistura água e MEG (H ₂ O+MEG+KCl)	81
4.2.2.1	Potencial químico padrão de excesso do KCl na mistura água e MEG (Regressão)	81
4.2.2.2	Potencial químico padrão de excesso do KCl na mistura água e MEG (Predição)	83
4.2.2.3	Molalidade do KCl na mistura água e MEG	84
4.2.2.4	Molalidade do KCl na mistura água e MEG (Predição)	85
4.2.2.5	Logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG	86
4.2.2.6	Logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG (Predição)	87
4.2.2.7	Coefficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG	88
4.2.2.8	Coefficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG (Predição)	89
4.2.2.9	Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG	90
4.2.2.10	Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG (Predição)	91
4.3	Validação do Modelo de Pitzer implementado	92
4.3.1	Coefficiente de atividade do NaCl em água	92
4.3.2	Coefficiente de atividade do KCl em água	93
4.4	Comparação do Modelo JAFOSMS com outros modelos	95
4.4.1	Modelo Ideal	95
4.4.2	Modelo UNIQUAC+DH	96
5	CONCLUSÕES	101
	Referências	103
	APÊNDICE A – ARTIGO SOBRE ELV	115
	APÊNDICE B – REQUISITOS PARA EXECUTAR OS PROGRAMAS DESENVOLVIDOS	121
B.1	Requisitos Gerais	121

B.2	Requisitos para o Ubuntu®	121
B.2.1	Instalação e configuração	121
B.2.2	Compilação e execução	121
B.2.3	Exemplo	122
B.3	Requisitos para o Windows®	122
B.3.1	Instalação e configuração dos requisitos	122
B.3.2	Compilação e execução	123
B.3.3	Exemplo	123
B.4	Requisitos para o Mac OS X®	124
B.4.1	Instalação e configuração	124
B.4.2	Compilação e execução	124
B.4.3	Exemplo	125
	APÊNDICE C – PROGRAMA <i>VLE REGRESSION</i>	127
C.1	Interface Gráfica do Usuário	127
C.2	Código Fonte da Biblioteca de Modelos Termodinâmicos	130
C.3	Código Fonte do Programa Principal	130
C.4	Arquivo com Dados de Entrada	136
	APÊNDICE D – PROGRAMA <i>JAFOSMS</i>	139
D.1	Ícone do Programa	139
D.2	Código Fonte do Arquivo <i>Qt Resource</i>	140
D.3	Código Fonte da Interface Gráfica do Usuário	140
D.4	Código Fonte do <i>widget</i> do <i>matplotlib</i>	156
D.5	Código Fonte do Programa Principal	157
D.6	Arquivo com Dados de Entrada	175
D.6.1	Arquivo principal	175
D.6.2	Arquivo específico	176

Lista de ilustrações

Figura 1 – Localização do Campo de Mexilhão.	3
Figura 2 – Plataforma de Mexilhão (PMXL-1).	4
Figura 3 – Desenvolvimento do Campo de Mexilhão.	4
Figura 4 – Atividade de produção de gás e condensado para o Campo de Mexilhão.	5
Figura 5 – Remoção de bloco de hidratos de tubulação.	6
Figura 6 – Estrutura dos hidratos de metano e etano.	7
Figura 7 – Mecanismos de inibição de hidratos.	8
Figura 8 – Esquema de formação de etilenoglicóis.	9
Figura 9 – Processo de recuperação do MEG (década de 1990).	10
Figura 10 – Típica faixa de operação do processo de recuperação do MEG.	11
Figura 11 – Seção de destilação do processo de regeneração do MEG.	12
Figura 12 – Remoção de sais após o separador a vácuo e no circuito de reciclo no processo de recuperação do MEG.	13
Figura 13 – Trocador de calor em espiral.	13
Figura 14 – Processo PureMEG™ da Cameron.	14
Figura 15 – Unidade de MEG utilizada na plataforma PMXL-1.	15
Figura 16 – Representação do equilíbrio de um eletrólito em mistura de solventes.	20
Figura 17 – Conceito de solução ideal hipotética.	21
Figura 18 – Fluxograma de obtenção de propriedades termodinâmicas a partir da energia livre de Gibbs.	26
Figura 19 – Fluxograma simplificado da metodologia empregada nesta tese de dou- torado.	37
Figura 20 – Estratégia de abordagem do trabalho desta tese de doutorado.	38
Figura 21 – Fluxograma da sub-rotina Pitzer.	49
Figura 22 – Fluxograma da subrotina beta1_MEG.	49
Figura 23 – Fluxograma da subrotina prop_mix.	50
Figura 24 – Fluxograma da subrotina b_mix.	51
Figura 25 – Programa <i>JAFOSSMS</i> : Seleção do sistema a ser estudado.	53
Figura 26 – Programa <i>JAFOSSMS</i> : Relatório gerado.	54
Figura 27 – programa <i>JAFOSSMS</i> : Opções para geração de gráfico binário.	54
Figura 28 – Programa <i>JAFOSSMS</i> : Opções para geração de gráfico ternário.	55
Figura 29 – Programa <i>JAFOSSMS</i> : Seleção das isotermas para geração de gráfico ternário.	55
Figura 30 – Programa <i>JAFOSSMS</i> : Gráfico binário.	56
Figura 31 – Programa <i>JAFOSSMS</i> : Gráfico ternário.	56
Figura 32 – Molalidade do NaCl em H ₂ O em função da Temperatura.	63

Figura 33 – Molalidade do NaCl em MEG em função da Temperatura.	65
Figura 34 – Potencial químico padrão de excesso do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Regressão) ¹	67
Figura 35 – Potencial químico padrão de excesso do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição).	68
Figura 36 – Molalidade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl.	69
Figura 37 – Molalidade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição).	70
Figura 38 – Logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl.	71
Figura 39 – Logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição).	72
Figura 40 – Coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl.	73
Figura 41 – Coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição).	74
Figura 42 – Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl.	75
Figura 43 – Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição).	76
Figura 44 – Molalidade do KCl em H ₂ O em função da Temperatura.	78
Figura 45 – Molalidade do KCl em MEG em função da Temperatura.	80
Figura 46 – Potencial químico padrão de excesso do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Regressão).	82
Figura 47 – Potencial químico padrão de excesso do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição).	83
Figura 48 – Molalidade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl.	84
Figura 49 – Isoterma da molalidade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição).	85
Figura 50 – Logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl.	86
Figura 51 – Logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição).	87
Figura 52 – Coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl.	88
Figura 53 – Coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição).	89

Figura 54 – Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl.	90
Figura 55 – Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição).	91
Figura 56 – <i>Modelo de Pitzer</i> implementado ($\gamma_{\text{NaCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}} \times b_{\text{NaCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$ a 25 °C).	92
Figura 57 – <i>Modelo de Pitzer</i> implementado ($\gamma_{\text{KCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}} \times b_{\text{KCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$).	93
Figura 58 – <i>Modelo de Pitzer</i> implementado ($\gamma_{\text{KCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}} \times b_{\text{KCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$) utilizando os parâmetros de Zemaitis Jr. et al. (1986, p. 103).	94
Figura 59 – Comparação do <i>Modelo JAFOSMS</i> com o <i>Modelo Ideal</i> (NaCl).	95
Figura 60 – Comparação do <i>Modelo JAFOSMS</i> com o <i>Modelo Ideal</i> (KCl).	96
Figura 61 – Programas <i>VLE Regression</i> e <i>JAFOSMS</i> no <i>Ubuntu® 14.04 LTS</i>	122
Figura 62 – Programas <i>VLE Regression</i> e <i>JAFOSMS</i> no <i>Windows® 7 Home Basic</i>	124
Figura 63 – Programas <i>VLE Regression</i> e <i>JAFOSMS</i> no <i>Mac OS X® 10.6 Snow Leopard</i>	125
Figura 64 – Ícone do Programa <i>JAFOSMS</i>	139

Lista de tabelas

Tabela 1	– Banco de dados de solubilidade de sal em água a diferentes temperaturas.	27
Tabela 2	– Banco de dados de solubilidade de sal em mistura de solventes.	28
Tabela 3	– Características da água de formação do reservatório do campo de Mexilhão.	39
Tabela 4	– Dados experimentais de solubilidade de sal em água a diferentes temperaturas usados nesta tese de doutorado.	40
Tabela 5	– Dados experimentais de solubilidade de sal em mistura de solventes usados nesta tese de doutorado.	40
Tabela 6	– Valores de constantes utilizados nesta tese de doutorado.	48
Tabela 7	– Valores de <i>flag</i> na sub-rotina <i>prop_mix</i>	50
Tabela 8	– ANOVA (Sistema H ₂ O+NaCl).	62
Tabela 9	– Parâmetros obtidos (Sistema H ₂ O+NaCl).	62
Tabela 10	– Matriz de Correlação (Sistema H ₂ O+NaCl).	62
Tabela 11	– ANOVA (Sistema MEG+NaCl).	64
Tabela 12	– Parâmetros obtidos (Sistema MEG+NaCl).	64
Tabela 13	– Matriz de Correlação (Sistema MEG+NaCl).	64
Tabela 14	– ANOVA (Sistema H ₂ O+MEG+NaCl).	66
Tabela 15	– Parâmetros obtidos (Sistema H ₂ O+MEG+NaCl).	66
Tabela 16	– Matriz de Correlação (Sistema H ₂ O+MEG+NaCl).	66
Tabela 17	– ANOVA (Sistema H ₂ O+KCl).	77
Tabela 18	– Parâmetros obtidos (Sistema H ₂ O+KCl).	77
Tabela 19	– Matriz de Correlação (Sistema H ₂ O+KCl).	78
Tabela 20	– ANOVA (Sistema MEG+KCl).	79
Tabela 21	– Parâmetros obtidos (Sistema MEG+KCl).	79
Tabela 22	– Matriz de Correlação (Sistema MEG+KCl).	80
Tabela 23	– ANOVA (Sistema H ₂ O+MEG+KCl).	81
Tabela 24	– Parâmetros obtidos (Sistema H ₂ O+MEG+KCl).	81
Tabela 25	– Matriz de Correlação (Sistema H ₂ O+MEG+KCl).	82
Tabela 26	– Comparação do <i>Modelo JAFOSSMS</i> com o <i>Modelo Ideal</i> (NaCl).	95
Tabela 27	– Comparação do <i>Modelo JAFOSSMS</i> com o <i>Modelo Ideal</i> (KCl).	96
Tabela 28	– Dados de equilíbrio usados na comparação do <i>Modelo JAFOSSMS</i> com o <i>Modelo UNIQUAC+DH</i>	97
Tabela 29	– Comparação do <i>Modelo JAFOSSMS</i> com o <i>Modelo UNIQUAC+DH</i>	97

Lista de abreviaturas e siglas

ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
CENPES	Centro de Pesquisas da Petrobras
DEG	Dietileno glicol
DH	Debye-Hückel
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
FOTEQ	Laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases
H ₂ O	Água
IDE	<i>Integrated Development Environment</i> (Ambiente de Desenvolvimento Integrado)
MSL	International Mathematics and Statistics Library
KCl	Cloreto de potássio
MEG	Monoetileno glicol
NaCl	Cloreto de sódio
NUPEG	Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás
NRTL	Non-Random Two Liquid
OE	Óxido de etileno
PDH	Pitzer-Debye-Hückel
PMXL-1	Plataforma número 1 do Campo de Mexilhão na Bacia de Santos
PPGEQ	Pós-Graduação em Engenharia Química
PRH	Programa de Recursos Humanos
SIT	Specific ion Interaction Theory
SRK	Soave-Redlich-Kwong

TEG	Trietileno glicol
UFERSA	Universidade Federal Rural do Semi-Árido
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
UNIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients
UNIQUAC	UNIversal QUAsiChemical

Lista de símbolos

b_i	molalidade de i
n_i	número de moles de i
m_{solv}	massa do solvente
M_i	massa molar de i
c_i	molaridade de i
V	volume da solução
x_i	fração molar de i na fase líquida
n	número de moles total na solução
μ_i	potencial químico de i
G	energia livre de Gibbs
T	temperatura
P	pressão
$n_{j \neq i}$	todos os números de moles exceto o referente a i
μ_i^\bullet	potencial químico de i em um estado padrão apropriadamente escolhido
R	constante universal do gases ideais
a_i	atividade de i
γ_i	coeficiente de atividade de i
ξ_i	uma escala de concentração conveniente
MX	eletrólito eletricamente neutro (abreviado)
μ_{MX}^s	potencial químico de MX na fase sólida
$\mu_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$	potencial químico de MX na fase líquida H ₂ O
$\mu_{\text{MX}}^{\{\text{MEG}\}}$	potencial químico de MX na fase líquida MEG
$\mu_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}}$	potencial químico de MX na fase líquida H ₂ O + MEG

μ_i^0	potencial químico racional simétrico de i
$\mu_{i,x}^\nabla$	potencial químico racional assimétrico
$\gamma_{i,x}^*$	coeficiente de atividade racional assimétrico
γ_i^∞	coeficiente de atividade em diluição infinita
b_0	molalidade unitária
$\mu_{i,b}^\nabla$	potencial químico molal assimétrico
$\gamma_{i,b}^*$	coeficiente de atividade molal assimétrico
x_{solv}	fração molar de solvente na fase líquida
$M_{\nu_+} X_{\nu_-}$	eletrólito eletricamente neutro
ν_+	coeficiente estequiométrico do cátion
z_+	carga do cátion
ν_-	coeficiente estequiométrico do ânion
z_-	carga do ânion
γ_\pm	coeficiente de atividade médio iônico
b_\pm	molalidade média iônica
γ_+	coeficiente de atividade do cátion
γ_-	coeficiente de atividade do ânion
b_+	molalidade do cátion
b_-	molalidade do ânion
ν	coeficiente estequiométrico total
y_i	fração molar de i na fase vapor
P_i^{sat}	pressão de vapor de i puro
H_i	constante de Henry para i
κ^{-1}	comprimento de Debye-Hückel
ε_0	permissividade do vácuo
ε_r	constante dielétrica (também conhecida como permissividade relativa)

k_B	constante de Boltzmann
N_A	número de Avogadro
e_0	carga do elétron
I_c	força iônica molar
z_i	carga de i
$\gamma_{i,c}$	coeficiente de atividade molar de i
ρ_{solv}	densidade absoluta do solvente
$\gamma_{i,b}$	coeficiente de atividade molal de i
A_γ	constante de Debye-Hückel na forma para coeficiente de atividade
I_b	força iônica molal
I	força iônica
A	parâmetros dependentes da temperatura (<i>Lei de Debye-Hückel Extendida</i>)
B	parâmetros dependentes da temperatura (<i>Lei de Debye-Hückel Extendida</i>)
a	parâmetro relacionado ao tamanho dos íons (<i>Lei de Debye-Hückel Extendida</i>)
\mathcal{M}	uma propriedade
\mathcal{M}^E	uma propriedade de excesso
\mathcal{M}^{id}	uma propriedade ideal
$\bar{\mathcal{M}}_i$	uma propriedade parcial molar de i
$\bar{\mathcal{M}}_i^E$	uma propriedade parcial molar de excesso de i
$\bar{\mathcal{M}}_i^{\text{id}}$	uma propriedade parcial molar ideal de i
\bar{G}_i	energia livre de Gibbs parcial molar de i
S	entropia
H	energia livre de Helmholtz
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	número de moles da água

$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	potencial químico da água
n_{MX}	número de moles do eletrólito MX
\hat{f}_i	fugacidade de i na solução
f_i^\bullet	fugacidade de i em um estado padrão apropriadamente escolhido
f_i^0	fugacidade racional simétrica de i
$H_{i,x}$	constante de Henry racional
$H_{i,b}$	constante de Henry molal
$\left[\ln b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}} \right]^{\text{id}}$	logaritmo ideal da molalidade de MX na mistura água e MEG
$x'_{\text{H}_2\text{O}}$	fração molar de água livre de sal na mistura de solventes
x'_{MEG}	fração molar de MEG livre de sal na mistura de solventes
$b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$	molalidade de MX em água
$b_{\text{MX}}^{\{\text{MEG}\}}$	molalidade de MX em MEG
$\left[\ln b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}} \right]^{\text{E}}$	logaritmo de excesso da molalidade de MX na mistura água e MEG
$b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}}$	molalidade de MX na mistura água e MEG
k_{S}	constante de Setchenov
ϕ	coeficiente osmótico
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	atividade da água
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	massa molar da água
z_{M}	carga do cátion (M)
z_{X}	carga do ânion (X)
f_{MX}^ϕ	função de Debye-Hückel na forma para o coeficiente osmótico
θ	constante o <i>Modelo de Pitzer</i>
A_ϕ	constante de Debye-Hückel na forma para coeficiente osmótico
b_{MX}	molalidade de MX
ν_{M}	coeficiente estequiométrico do cátion
ν_{X}	coeficiente estequiométrico do ânion

B_{MX}^{ϕ}	segundo coeficiente do virial na forma para coeficiente osmótico
C_{MX}^{ϕ}	terceiro coeficiente do virial na forma para coeficiente osmótico (parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i>)
$\beta_{MX}^{(0)}$	parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i>
$\beta_{MX}^{(1)}$	parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i>
α	constante do <i>Modelo de Pitzer</i> ou nível de significância
f_{MX}^{γ}	função de Debye-Hückel na forma para o coeficiente de atividade
B_{MX}^{γ}	segundo coeficiente do virial na forma para coeficiente osmótico
C_{MX}^{γ}	terceiro coeficiente do virial na forma para coeficiente osmótico
w_{MX}	fração mássica de MX
M_{MX}	massa molar de MX
m_{MX}	massa de MX
m_{H_2O+MEG}	massa de água e MEG
m_{MEG}	massa de MEG
M_{MEG}	massa molar do MEG
m_{H_2O}	massa de água
M_{H_2O}	massa molar da água
w'_{H_2O}	fração mássica de água livre de sal na mistura de solventes
w'_{MEG}	fração mássica de MEG livre de sal na mistura de solventes
ε_{r,H_2O}	constante dielétrica (também conhecida como permissividade relativa) da água
$\varepsilon_{r,MEG}$	constante dielétrica (também conhecida como permissividade relativa) do MEG
ε_{r,H_2O+MEG}	constante dielétrica (também conhecida como permissividade relativa) da mistura água e MEG
ρ_{H_2O}	densidade absoluta da água
τ	parâmetro relacionado a temperatura usado na Equação 3.10

ρ_{MEG}	densidade absoluta do MEG
$\rho_{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}}$	densidade absoluta da mistura água e MEG
γ_{MX}	coeficiente de atividade de MX
$\gamma_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$	coeficiente de atividade de MX em água
$\gamma_{\text{MX}}^{\{\text{MEG}\}}$	coeficiente de atividade de MX em MEG
$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{MEG}}^0$	energia livre de Gibbs de transferência da água para o MEG
$A_{\phi,\text{H}_2\text{O}}$	constante de Debye-Hückel da água na forma para coeficiente osmótico
$A_{\phi,\text{MEG}}$	constante de Debye-Hückel do MEG na forma para coeficiente osmótico
$A_{\phi,\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}}$	constante de Debye-Hückel da mistura água e MEG na forma para coeficiente osmótico
$\beta_{\text{NaCl}}^{(0)\{\text{H}_2\text{O}\}}$	parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i> para o NaCl em água
$\beta_{\text{NaCl}}^{(1)\{\text{H}_2\text{O}\}}$	parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i> para o NaCl em água
$C_{\text{NaCl}}^{\phi\{\text{H}_2\text{O}\}}$	terceiro coeficiente do virial na forma para coeficiente de atividade para o NaCl em água (parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i>)
$\beta_{\text{KCl}}^{(0)\{\text{H}_2\text{O}\}}$	parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i> para o KCl em água
$\beta_{\text{KCl}}^{(1)\{\text{H}_2\text{O}\}}$	parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i> para o KCl em água
$C_{\text{KCl}}^{\phi\{\text{H}_2\text{O}\}}$	terceiro coeficiente do virial na forma para coeficiente de atividade para o KCl em água (parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i>)
$\beta_{\text{MX}}^{(0)\{\text{MEG}\}}$	parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i> para MX em MEG
$C_{\text{MX}}^{\phi\{\text{MEG}\}}$	terceiro coeficiente do virial na forma para coeficiente de atividade para o MX em MEG (parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i>)
$\beta_{\text{MX}}^{(0)\{\text{H}_2\text{O}\}}$	parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i> para MX em água
$C_{\text{MX}}^{\phi\{\text{H}_2\text{O}\}}$	terceiro coeficiente do virial na forma para coeficiente de atividade para MX em água (parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i>)
$\beta_{\text{MX}}^{(1)\{\text{MEG}\}}$	parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i> para MX em MEG
$\beta_{\text{MX}}^{(0)\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}}$	parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i> para MX na mistura água e MEG
$C_{\text{MX}}^{\phi\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}}$	terceiro coeficiente do virial na forma para coeficiente de atividade para MX na mistura água e MEG (parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i>)

$\beta_{MX}^{(1)\{H_2O+MEG\}}$	parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i> para MX na mistura água e MEG
$\beta_{MX}^{(1)\{H_2O\}}$	parâmetro do <i>Modelo de Pitzer</i> para MX em água
\mathcal{A}	parâmetro usado na Equação 3.33
\mathcal{B}	parâmetro usado na Equação 3.33
Θ_{-2}	parâmetro ajustável da Equação 3.36
T_0	temperatura unitária
Θ_i	parâmetro ajustável da Equação 3.36
$[\mu_{MX}^{0\{H_2O+MEG\}}]^E$	potencial químico padrão de excesso de MX na mistura água e MEG
$\Theta_{i,j}$	parâmetro usado na Equação 3.37
$[\ln \gamma_{MX}^{\{H_2O+MEG\}}]^{id}$	logaritmo ideal do coeficiente de atividade de MX na mistura água e MEG
$[\ln b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}}]^E$	logaritmo de excesso da molalidade de MX na mistura água e MEG
$[\ln \gamma_{MX}^{\{H_2O+MEG\}}]^E$	logaritmo de excesso do coeficiente de atividade de MX na mistura água e MEG
$b_{NaCl}^{\{H_2O\}}$	molalidade do NaCl em água
θ_0	parâmetro ajustável usado na Equação 4.1 , na Equação 4.2 , na Equação 4.3 , na Equação 4.4 , na Equação 4.5 e na Equação 4.6
Θ_0	parâmetro ajustável da Equação 3.36 usado na Equação 4.1 , na Equação 4.2 , na Equação 4.4 e na Equação 4.5
θ_1	parâmetro ajustável usado na Equação 4.1 , na Equação 4.2 , na Equação 4.3 , na Equação 4.4 , na Equação 4.5 e na Equação 4.6
Θ_1	parâmetro ajustável da Equação 3.36 usado na Equação 4.1 , na Equação 4.2 , na Equação 4.4 e na Equação 4.5
θ_2	parâmetro ajustável usado na Equação 4.1 , na Equação 4.3 , na Equação 4.4 e na Equação 4.6
s	desvio padrão assintótico
R^2	coeficiente de determinação
$R_{ajustado}^2$	coeficiente de determinação ajustado

$b_{\text{NaCl}}^{\{\text{MEG}\}}$	molalidade do NaCl em MEG
$b_{\text{NaCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}}$	molalidade do NaCl na mistura água e MEG
$\Theta_{0,0}$	parâmetro ajustável da Equação 3.37 usado na Equação 4.3 e na Equação 4.6
$\Theta_{0,1}$	parâmetro ajustável da Equação 3.37 usado na Equação 4.3 e na Equação 4.6
$\Theta_{1,0}$	parâmetro ajustável da Equação 3.37 usado na Equação 4.3 e na Equação 4.6
$\Theta_{1,1}$	parâmetro ajustável da Equação 3.37 usado na Equação 4.3 e na Equação 4.6
$\Theta_{2,0}$	parâmetro ajustável da Equação 3.37 usado na Equação 4.3 e na Equação 4.6
$\Theta_{2,1}$	parâmetro ajustável da Equação 3.37 usado na Equação 4.3 e na Equação 4.6
θ_3	parâmetro ajustável usado na Equação 4.3 e na Equação 4.6
θ_4	parâmetro ajustável usado na Equação 4.3 e na Equação 4.6
θ_5	parâmetro ajustável usado na Equação 4.3 e na Equação 4.6
$b_{\text{KCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$	molalidade do KCl em água
$b_{\text{KCl}}^{\{\text{MEG}\}}$	molalidade do KCl em MEG
$b_{\text{KCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}}$	molalidade do KCl na mistura água e MEG
$x_{\text{KCl}}^{\text{ionizada}}$	fração molar de KCl em base iônica
x_{KCl}	fração molar de KCl

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

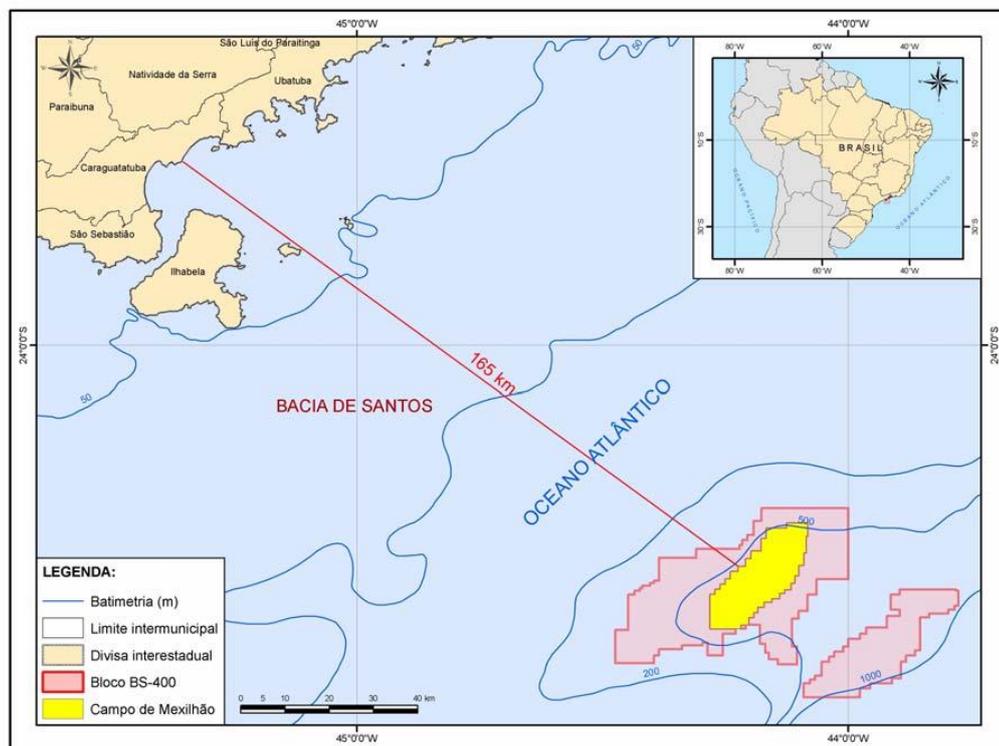
1 INTRODUÇÃO

Na indústria de produção do gás natural, de uma maneira geral, evita-se a formação de hidratos nas tubulações por meio da injeção de um glicol na cabeça do poço, principalmente, de monoetilenoglicol (MEG). Embora considere-se que a injeção do MEG resolva os problemas com hidratos na produção, na etapa de recuperação do MEG injetado, pode ocorrer a formação de precipitados. Assim sendo, faz-se necessário o conhecimento da solubilidade dos sais presentes na água de produção, nas condições de operação, em função da concentração do MEG, para poder-se evitar a formação destes indesejáveis precipitados.¹

1.1 Atividade de Produção no Campo de Mexilhão

Na atividade de produção de gás natural no Brasil tem grande destaque a plataforma PMXL-1 do Campo de Mexilhão situado na Bacia de Santos (Figura 1). Esta plataforma, cuja jaqueta foi construída no Estaleiro Mauá (Niterói, RJ), é considerada a maior estrutura

Figura 1 – Localização do Campo de Mexilhão.

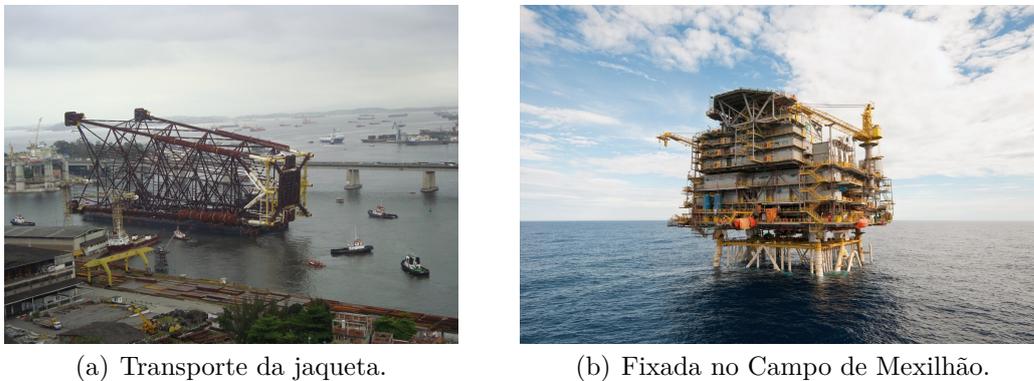


Fonte: [Petrobras \(2007, p. 5\)](#).

¹ As informações presentes nesta seção foram obtidas de [Petrobras \(2007\)](#).

metálica *off-shore* já construída no Brasil (Figura 2). A operação da plataforma de PMXL-1 iniciou-se em 2011.

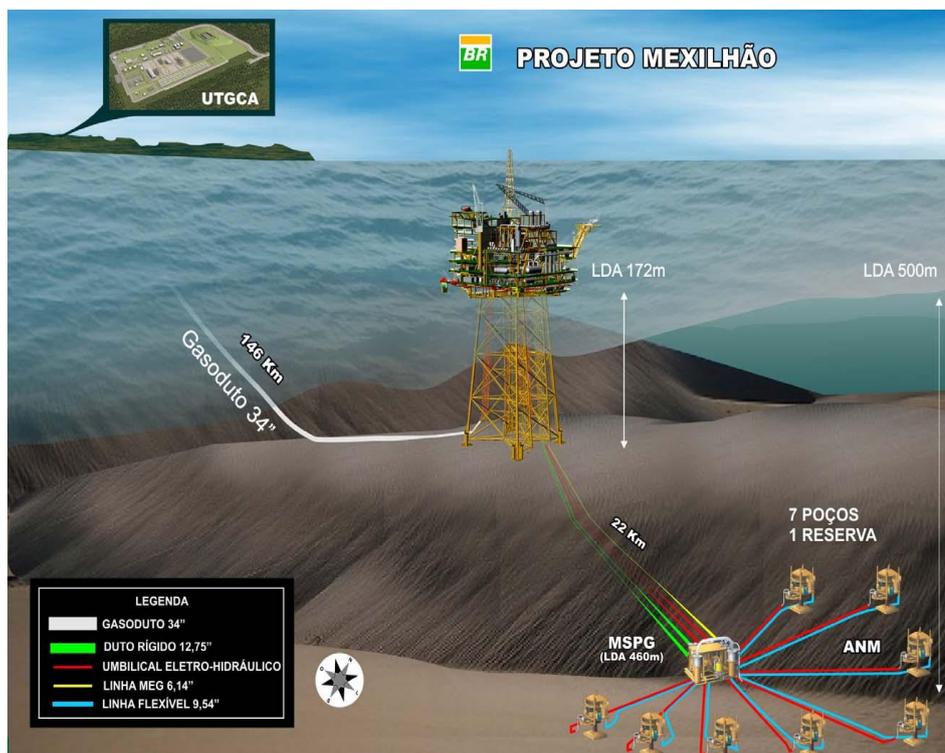
Figura 2 – Plataforma de Mexilhão (PMXL-1).



Fonte: Galante (2009) e Belchior (2013, p. 37) respectivamente.

No Campo de Mexilhão, a atividade de produção e escoamento de gás e condensado contempla o emprego de poços produtores, um sistema de coleta constituído por linhas e estruturas submarinas, uma plataforma marítima e um sistema de escoamento da produção para a Unidade de Tratamento de Gás de Caraguatatuba (UTGCA), na costa, por meio de gasoduto submarino (Figura 3).

Figura 3 – Desenvolvimento do Campo de Mexilhão.

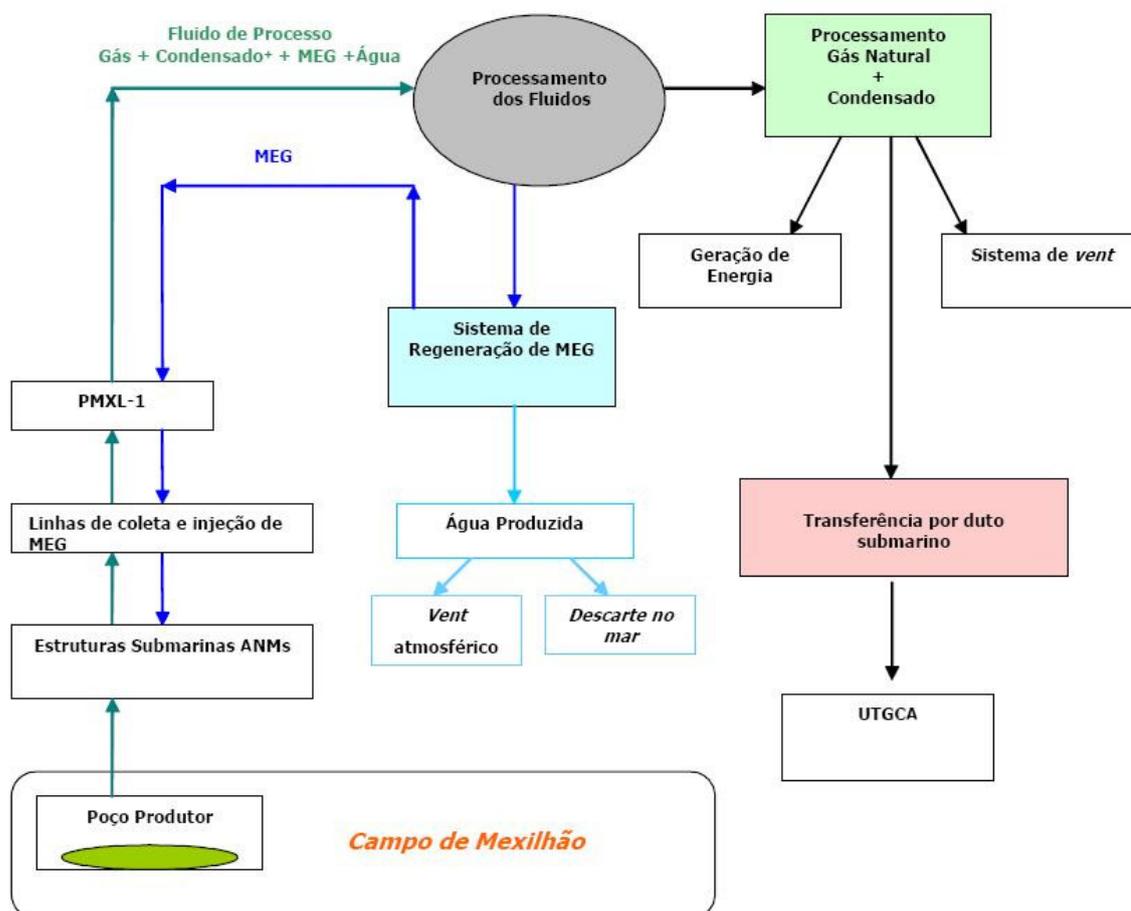


Fonte: Naumann (2009, p. 11).

A plataforma de produção encontra-se fixada, por meio de jaqueta, ao leito submarino a uma profundidade de 172 metros. Ela está interligada aos poços produtores possuindo uma capacidade de processamento estimada em 15 milhões de m³/dia de gás e de 3,2 mil m³/dia para o condensado.

A atividade de produção de gás e condensado do Campo de Mexilhão está representada pela [Figura 4](#).

Figura 4 – Atividade de produção de gás e condensado para o Campo de Mexilhão.



Fonte: [Petrobras \(2007, p. 25\)](#).

Durante a atividade de produção, o fluido proveniente do reservatório é coletado através do sistema submarino diretamente para a plataforma. Este é rico em gás, além de condensado e pequena quantidade de água. Na plataforma realiza-se o processamento da produção.

As principais etapas envolvendo o fluido produzido são:

- Coleta do fluido produzido (gás, condensado e água) no poço;
- Separação do gás, condensado e água na plataforma;

- c) Tratamento do gás e do condensado na plataforma;
- d) Processamento de parte do gás para suporte ao processo de produção (geração de energia);
- e) Circulação do MEG pelo sistema submarino de coleta, evitando-se assim entupimentos por formação de hidratos no interior das tubulações, e posterior regeneração do MEG na plataforma.

Após tratamento, gás e condensado são bombeados para o litoral (UTGCA) através de gasoduto.

1.2 Formação de Hidratos em Tubulações

Em condições termodinâmicas favoráveis, de temperatura e pressão, poderá haver a formação de hidratos em tubulações. Estes poderão provocar o bloqueio do fluido em linhas, dutos e equipamentos e, conseqüentemente, interrupção na produção, entre outros problemas.

A obstrução de tubulações de produção pode ser um problema grave com enormes prejuízos e, portanto, deve ser evitado a todo custo.

A interrupção para remoção manual dos blocos de hidratos normalmente demanda diminuição ou até interrupção na produção, além de exigir procedimentos com operações de risco para a plataforma. O processo de remoção manual e a dimensão do problema pode ser compreendida melhor por meio da visualização das dimensões dos blocos de hidratos removidos do interior de uma tubulação mostrados na [Figura 5\(a\)](#) e na [Figura 5\(b\)](#).

Figura 5 – Remoção de bloco de hidratos de tubulação.



(a) Sendo removido.



(b) Após a remoção.

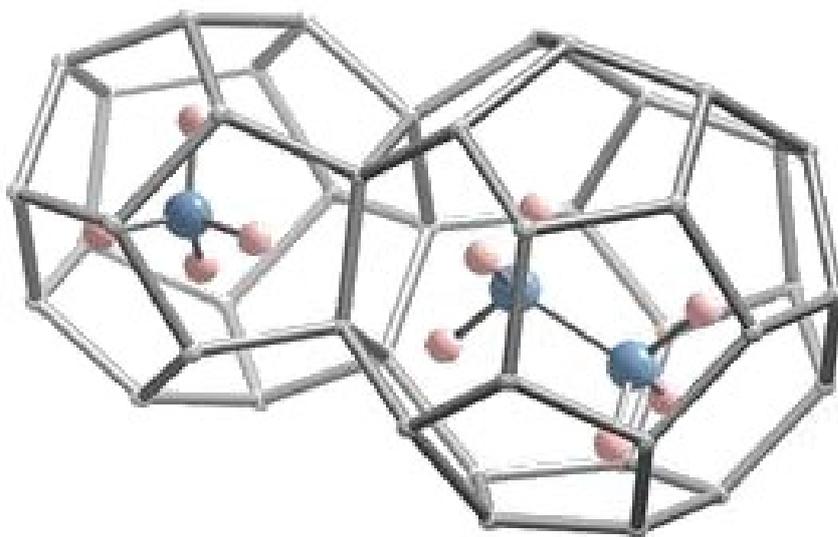
Fonte: [Moura \(2007, p. 11\)](#).

1.3 Estrutura dos Hidratos

Conforme [Baptista \(2007\)](#), a atração entre os pólos de cargas opostas de duas moléculas de água distintas origina ligações conhecidas como pontes de hidrogênio. Estas ligações são as mais fortes dentre as ligações intermoleculares. Necessita-se de aproximadamente 5 kcal/mol de energia para romper uma ponte de hidrogênio enquanto que para uma ligação de van der Waals essa energia é de 0,3 kcal/mol. As pontes de hidrogênio contribuem ativamente na energia de dissociação da estrutura dos hidratos.

Na [Figura 6](#) está representado uma molécula de hidrocarboneto que encontra-se aprisionada por meio de rede de pontes de hidrogênio formadas com outras moléculas de água.

Figura 6 – Estrutura dos hidratos de metano e etano.



Fonte: [Statoil \(2011, p. 4\)](#).

1.4 Inibição da Formação de Hidratos

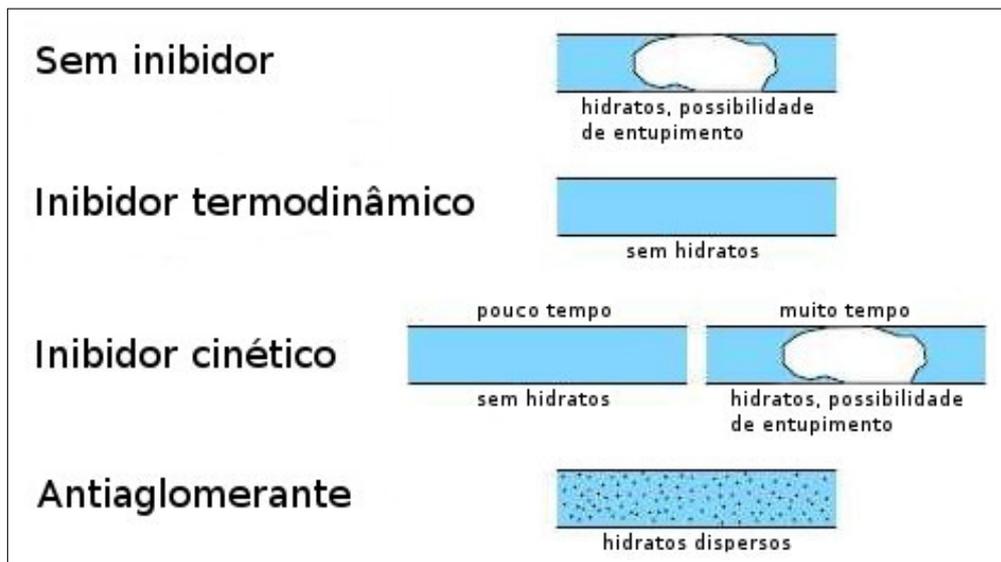
Substâncias que provocam o atraso na cinética de formação de hidratos, ou mesmo, impedem a sua formação, são conhecidas como Inibidores da formação de hidratos. Conforme [Andrade \(2009\)](#) estes podem ser classificados em três tipos:

- a) **Inibidores termodinâmicos:** são geralmente sais inorgânicos (NaCl , CaCl_2 , KCl), alcoóis (metanol) e glicóis (MEG) que objetivam reduzir a atividade da água, quantidade de água livre na mistura, e com isso deslocar a curva de equilíbrio de fases, desfavorecendo a formação de hidratos;

- b) **Inibidores cinéticos:** são polímeros solúveis em água e que reagem sinergicamente com glicóis e alcoóis de alto peso molecular. Esses aditivos são capazes de retardar o início da nucleação e diminuem a taxa de crescimento de cristais de hidratos;
- c) **Antiaglomerantes:** são basicamente polímeros e tensoativos, os quais, de modo similar aos inibidores cinéticos, quando utilizados em pequenas quantidades já surtem os efeitos desejados. Sua principal função é retardar a aglomeração de cristais e facilitar o transporte dos núcleos já formados. Não impedem a formação de cristais de hidratos, no entanto, ajudam bastante no transporte dos cristais formados.

Estes inibidores e seus mecanismos estão ilustrados na [Figura 7](#).

Figura 7 – Mecanismos de inibição de hidratos.



Fonte: [Andrade \(2009, p. 40\)](#), adaptada.

Alguns exemplos de inibidores de formação de hidratos e suas características são:

- a) **Sais inorgânicos:** podem causar corrosão e incrustação;
- b) **Metanol:** possui alta toxicidade, de difícil recuperação e não é adequado para injeção contínua;
- c) **Glicóis:** são pouco voláteis, de fácil recuperação e se concentram na fase aquosa.

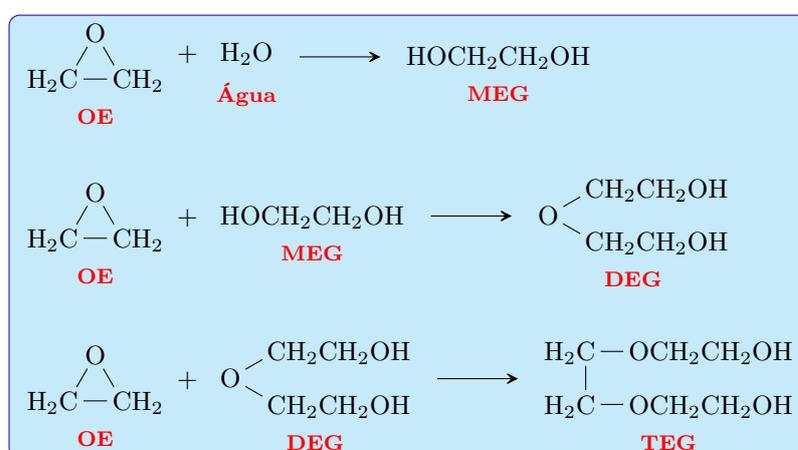
1.5 O Monoetilenoglicol

O monoetilenoglicol (MEG), chamado simplesmente etilenoglicol, com nome IUPAC: etano-1,2-diol, ou 1,2-etanodiol, é um álcool com 2 grupos OH (um diol), largamente usado como anticongelante automotivo. Puro é um composto inodoro, incolor, líquido xaroposo

com sabor doce. O MEG é tóxico, e sua ingestão é considerada uma emergência médica. Sua densidade absoluta a 20 °C é 1,1135 g/cm³, com massa molar 62,068 g/mol, ponto de fusão -12,69 °C e ponto de ebulição 197,3 °C (LIDE, 2009).

O MEG é o mais simples dos etilenoglicóis. Normalmente é obtido pela reação de água com óxido de etileno (OE). Reagindo-se MEG com óxido de eteno, produz-se o dietilenoglicol (DEG) e a partir deste, adicionando-se mais óxido de etileno, chega-se ao trietilenoglicol (TEG). A representação da sequência de reações de formação dos etilenoglicóis é ilustrada na Figura 8.

Figura 8 – Esquema de formação de etilenoglicóis.



Fonte: Andrade (2009, p. 41), adaptada.

1.6 Uso do MEG como Inibidor da Formação de Hidratos

O uso do MEG como inibidor da formação de hidratos, por injeção na cabeça do poço, apresenta vantagens, como por exemplo:

- Menor viscosidade* ⇒ maior facilidade de escoamento;
- Fácil recuperação* ⇒ menos solúvel em hidrocarbonetos líquidos;
- Atua na redução da temperatura de formação de hidratos.

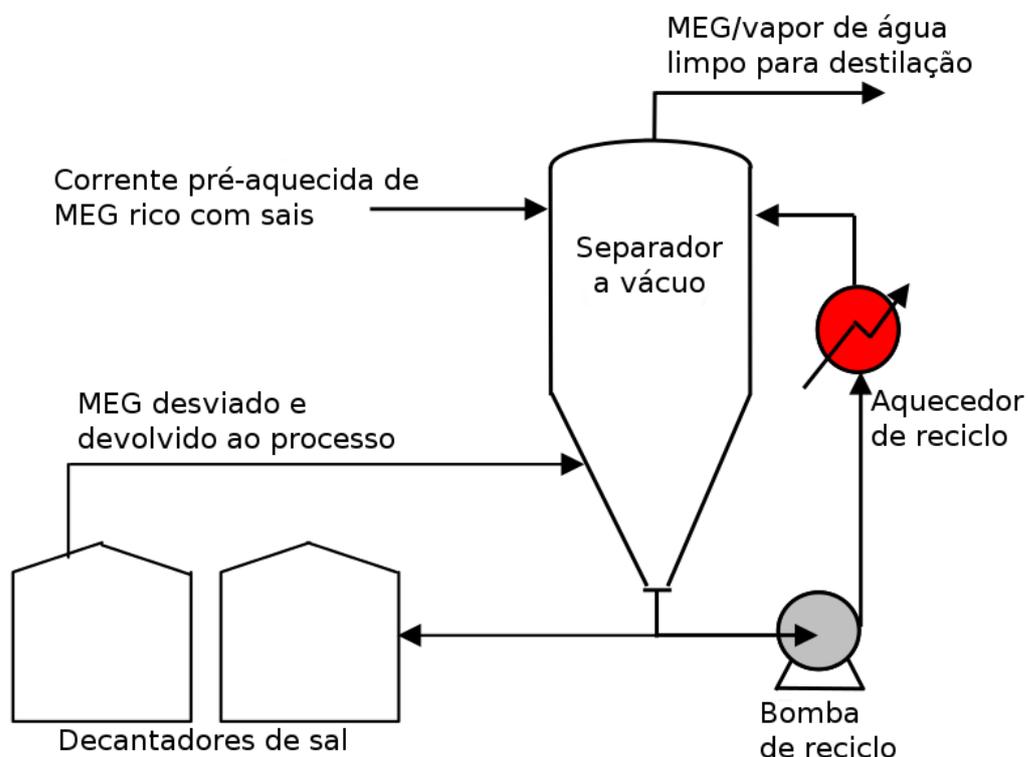
1.7 Processos de Recuperação e de Regeneração do MEG

Em plataformas de gás natural, o MEG tem sido largamente utilizado como inibidor da formação de hidratos sem grandes problemas. Por outro lado, no processo de recuperação do MEG para reuso podem ocorrer problemas causados por incrustações formadas pela precipitação de sais, tornando necessário o conhecimento das condições de formação, quantidade e natureza dos respectivos precipitados para, então, ser possível evitá-los.

O elevado ponto de ebulição do MEG em relação ao da água e a tendência a decompor-se termicamente em ácidos orgânicos podem causar problemas em unidades de regeneração convencionais quando a água de formação for rica em sais. Estas unidades simplesmente ferverem a água de soluções diluídas de MEG rico produzindo soluções reconcentradas de MEG pobre. Este processo funcionaria bem se não fosse o fato da água de formação normalmente conter concentrações altas de sais dissolvidos (principalmente NaCl) que tendem a acumularem-se no MEG pobre até a saturação e, vez ou outra, acima dela. O emprego deste processo pode causar perda de MEG por degradação térmica além de problemas operacionais (entupimentos e corrosão) pela precipitação de sais.

Na década de 1990 foi sugerido um processo que evitaria os problemas do processo convencional (Figura 9). Neste processo o MEG rico contaminado por sais flui para o interior de uma unidade de separação a vácuo onde ele é instantaneamente vaporizado quando misturado ao licor mãe aquecido. Este conceito de licor mãe aquecido tem sido utilizado por décadas. A corrente de alimentação, excluindo-se os sólidos dissolvidos e em suspensão, é vaporizada e flui para uma coluna de destilação convencional para ser separada em água e MEG pobre reconcentrado limpos.

Figura 9 – Processo de recuperação do MEG (década de 1990).



Fonte: Nazzer e Keogh (2006, p. 2), adaptada.

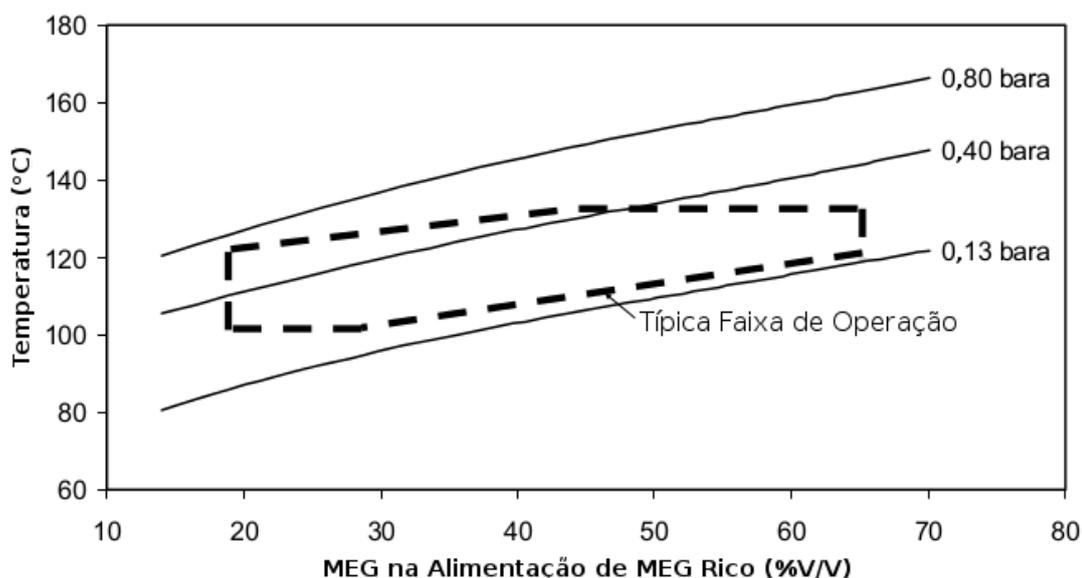
O líquido de reciclo é tirado a partir da acumulação de líquido no separador a vácuo e, como dito anteriormente, devido ao MEG ter um ponto de ebulição muito mais elevado do que a água, o líquido resultante terá um teor de água muito menor do que a

alimentação de MEG rico. Calor sensível suficiente é adicionado ao fluido de reciclo para vaporizar completamente a alimentação de MEG rico. Isto é conseguido mantendo uma alta taxa de fluxo de reciclo aquecido por uma variação de apenas 10 a 20 graus Celsius, de modo a evitar a degradação térmica do MEG no circuito de reciclo. Nenhuma ebulição ocorre no aquecedor de reciclo devido ao líquido de reciclo estar sob pressão. Neste ponto no processo, o teor de água é reduzido, e o aumento de temperatura é pequeno.

A quantidade de calor adicionada ao aquecedor de reciclo varia com a taxa de alimentação de MEG rico: se a taxa de alimentação é aumentada (ou diminuída), em seguida, mais calor (ou menos) deve ser adicionado para manter um nível constante de líquido no separador a vácuo.

Geralmente fixa-se a pressão de operação de modo a manter-se temperaturas de processamento baixas o suficiente para evitar-se a degradação do MEG. O controle direto sobre a temperatura não é necessário, mas o nível do líquido no separador a vácuo deve ser medido e controlado de forma confiável. Isto é feito controlando-se a adição de calor ao aquecedor de reciclo conforme seja necessário. A temperatura de funcionamento do processo flutua livremente dentro de uma faixa prevista, sendo esta, definida pela pressão de operação e pela concentração do MEG na alimentação (Figura 10). Devido a estabilidade inerente do processo, não há necessidade de ação por parte do operador ou do sistema de controle quando o MEG contido na alimentação varia dentro do intervalo permitido.

Figura 10 – Típica faixa de operação do processo de recuperação do MEG.

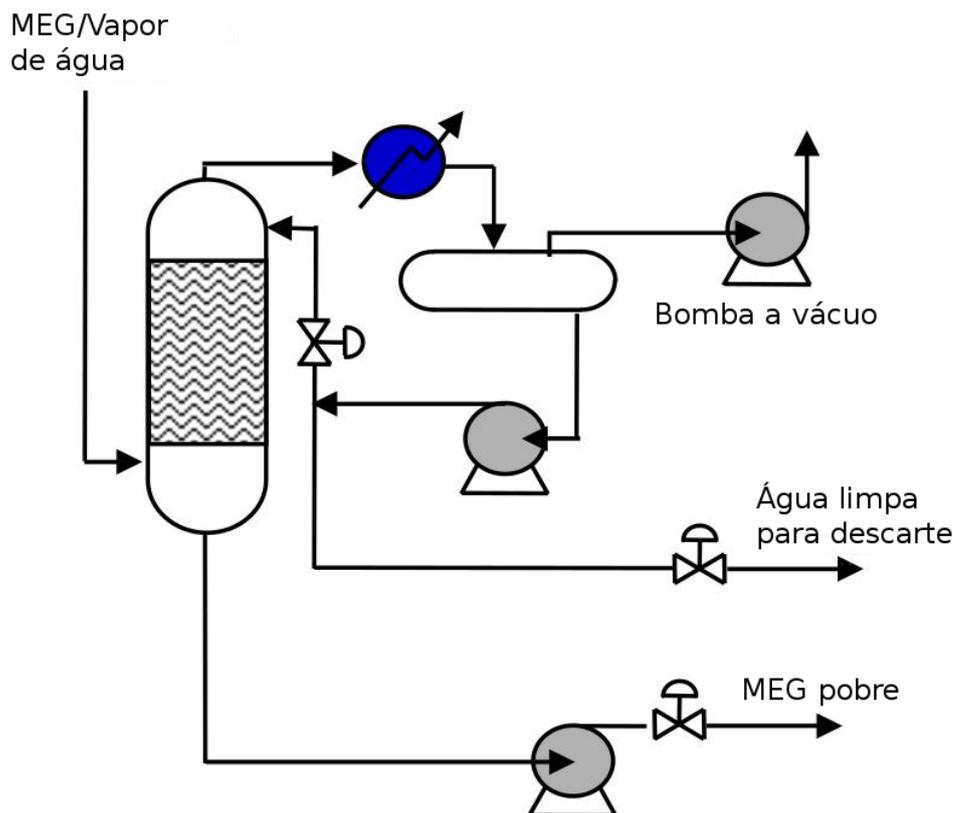


Fonte: Nazzari e Keogh (2006, p. 3), adaptada.

Para poder ser utilizado no processo de inibição de hidrato, o MEG pobre é normalmente produzido com uma concentração que varia na faixa de 80% a 95% em peso de MEG. Esta concentração pode ser facilmente conseguida através do fracionamento do

MEG/vapor de água numa coluna de destilação convencional equipada com enchimento estruturado (Figura 11). Um refeedor geralmente não é necessário. Em situações normais, nenhuma energia térmica adicional é necessária para produzir 90-95% em peso de MEG em comparação com 80% em peso de MEG devido ao fato da alimentação na coluna de destilação ser tudo vapor.

Figura 11 – Seção de destilação do processo de regeneração do MEG.

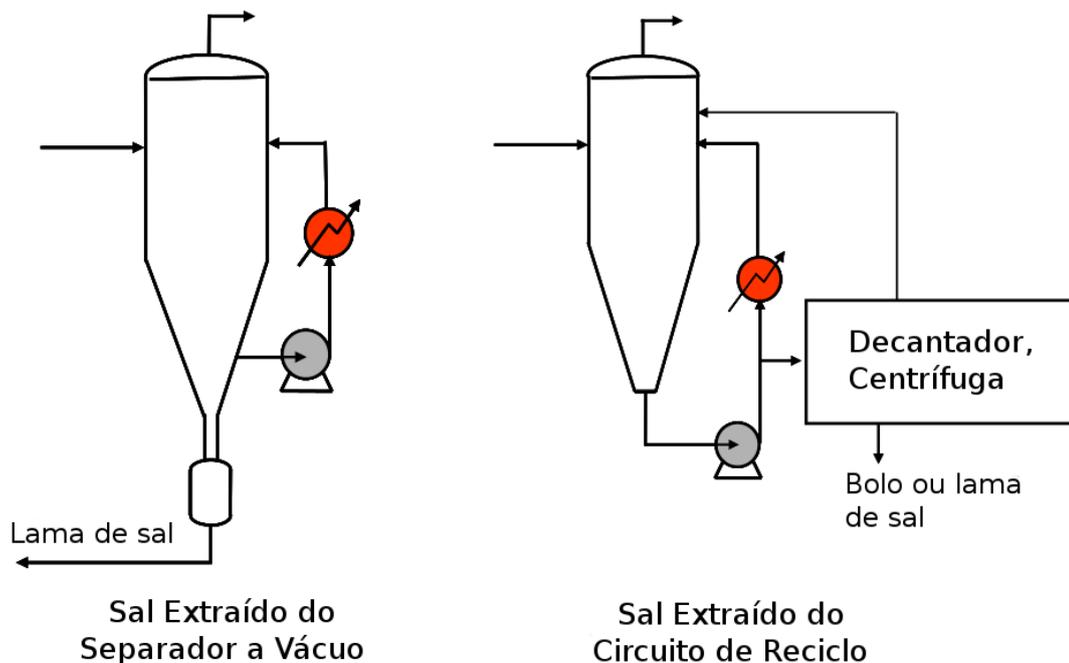


Fonte: Nazzer e Keogh (2006, p. 3), adaptada.

Em processos atuais, os sólidos decantados passam pela camada estática de líquido no fundo do separador a vácuo, evitando o circuito de reciclo e descendo para a seção de remoção de sólidos da planta. Em métodos convencionais, a remoção de sólidos em fluxos de processo, faz-se por meio de pequena purga em corrente lateral. Aplicado a recuperação de MEG, implica em fluir uma fração do líquido de reciclo através do decantador e centrífuga. Um decantador a montante da centrífuga ocasiona a transição do regime contínuo para o em batelada, propiciando um meio de aumentar o teor de sólidos na lama a ser alimentada à centrífuga. Balanços de massa mostram que plantas onde os sólidos são removidos do circuito de reciclo tem uma carga de partículas muito alta. Isto aumenta o risco de interrupções para remover incrustações no aquecedor de reciclo e para reparar a erosão no equipamento e dutos. Logo, ocorrem benefícios substanciais com a segregação e remoção de partículas sólidas do separador a vácuo a montante da entrada do circuito de reciclo.

Tipicamente a taxa de fluxo de reciclo é de 30 a 60 vezes maior que a alimentação de MEG rico, logo, uma pequena segregação de sólidos gera um aumento acentuado no desempenho. A [Figura 12](#) mostra a remoção de sais pelo método convencional e pelo circuito de reciclo.

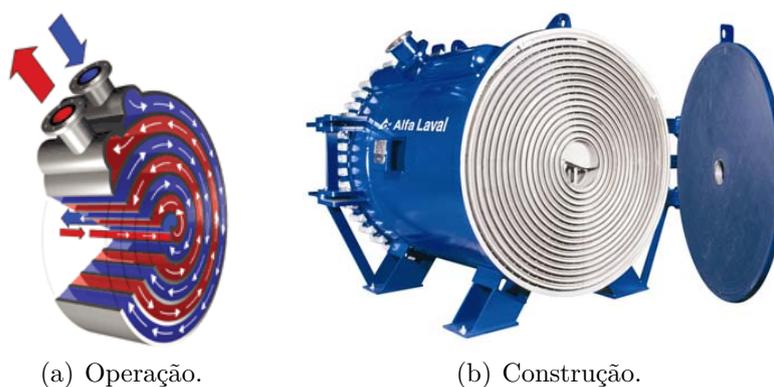
Figura 12 – Remoção de sais após o separador a vácuo e no circuito de reciclo no processo de recuperação do MEG.



Fonte: [Nazzer e Keogh \(2006, p. 3\)](#), adaptada.

O aquecedor de reciclo é um item fundamental que deve aquecer de forma confiável uma alta taxa de fluxo do líquido com sais reciclado sem expor este a altas temperaturas que podem promover degradação térmica do MEG, e sem permitir deposição de material particulado em suspensão. Normalmente são utilizado trocadores de calor de alta performance como o trocador em espiral ilustrado na [Figura 13](#).

Figura 13 – Trocador de calor em espiral.



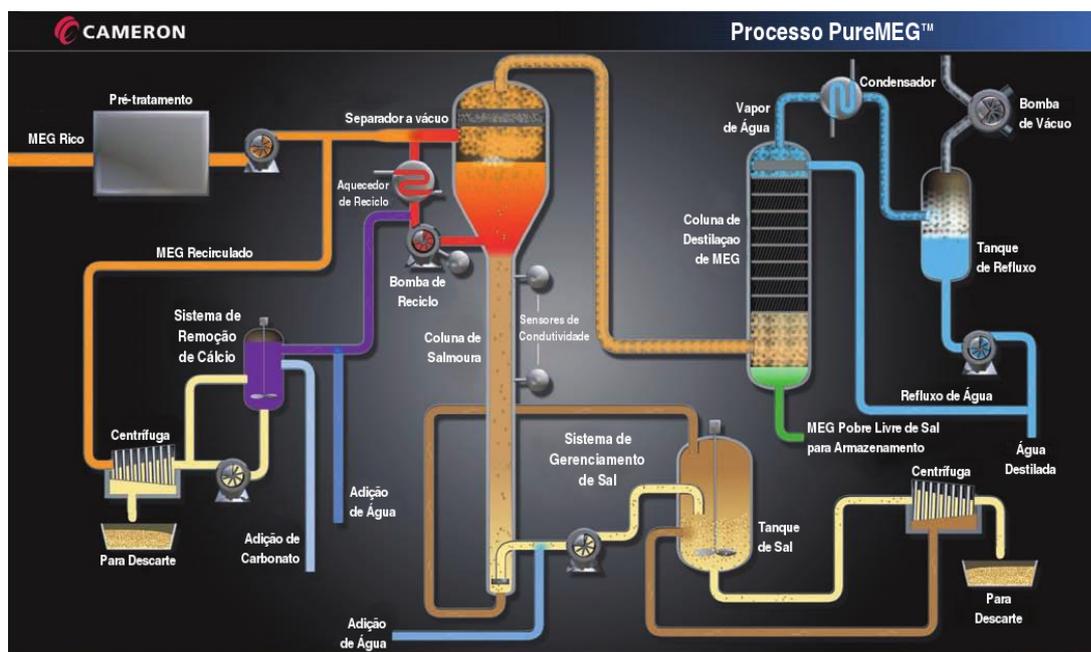
Fonte: [Nazzer e Keogh \(2006, p. 5\)](#).

A Figura 14 ilustra o Processo PureMEG™ da Cameron que é utilizado na plataforma PMXL-1. Nele podem ser vistos vários dos conceitos e equipamentos comentados aqui. Este processo consiste de três etapas principais:

- a) pré-tratamento do MEG \Rightarrow remoção de hidrocarbonetos;
- b) recuperação do MEG \Rightarrow remoção de sais;
- c) regeneração do MEG \Rightarrow remoção de água.

Este processo recupera até 99,5% de MEG.

Figura 14 – Processo PureMEG™ da Cameron.



Fonte: Cameron (2012, p. 5), adaptada.

Como fica notório, o conhecimento da solubilidade dos sais nas misturas aquosas com MEG, nos equipamentos da unidade de MEG, é informação crucial para o monitoramento das formações de incrustação de sais durante o processo.

Dados de solubilidade, densidade, pH e condutividade tem sido obtidos da literatura e em especial no laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases (FOTEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Os dados gerados pelo FOTEQ tem por meta possibilitar um melhor monitoramento do processo de recuperação do MEG, visando suprir a escassez dessas informações para sistemas aquosos com MEG e sais. Este fato também resulta na demanda de modelos para estes sistemas aquosos com eletrólitos e solvente orgânico, tema científico desta tese de doutorado. Neste sentido, também deve ser ressaltada a importância do projeto no que diz respeito à demanda da indústria do petróleo, em particular o campo de Mexilhão na Bacia de Santos que se destaca por sua significativa reserva.

Dentro do exposto até aqui, tem-se que esta tese de doutorado visa abordar, através de modelagem termodinâmica, o comportamento de sistemas aquosos selecionados, contendo sais e MEG, presentes no processo de recuperação do MEG.

Com a finalidade meramente ilustrativa, a [Figura 15](#) mostra o módulo de recuperação do MEG pelo processo PureMEG™ da Cameron utilizado na plataforma PMXL-1.

Figura 15 – Unidade de MEG utilizada na plataforma PMXL-1.



Fonte: [Cameron \(2012, p. 6\)](#).

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, inicialmente, definições fundamentais e teorias para soluções eletrolíticas e mistura de solventes são apresentadas. Em seguida, é realizada uma revisão dos dados experimentais encontrados na literatura para soluções aquosas eletrolíticas com apenas um sal e um solvente orgânico. Por último, são apresentados modelos termodinâmicos para soluções eletrolíticas e mistura de solventes e, também, algumas ferramentas computacionais disponíveis para a implementação (ou apenas utilização) destes modelos.

2.1 Equilíbrio de Fases para Sistemas com Eletrólitos

2.1.1 Escalas de concentração

Geralmente a concentração de uma solução eletrolítica é expressa em molalidade, molaridade ou fração molar.

A molalidade é definida como o número de moles do soluto por quilo de solvente:

$$b_i^1 \equiv \frac{n_i}{m_{\text{solv}}} = \frac{n_i}{n_{\text{solv}} M_{\text{solv}}} \quad (2.1)$$

onde b_i é a molalidade de i , n_i é o número de moles de i , m_{solv} é a massa do solvente e M_i é a massa molar de i .

A molaridade é definida como o número de moles do soluto por litro de solução:

$$c_i \equiv \frac{n_i}{V} \quad (2.2)$$

onde c_i é a molaridade de i e V é o volume da solução.

A fração molar é definida como a razão entre o número de moles do soluto pelo número de moles total na solução:

$$x_i \equiv \frac{n_i}{n} \quad (2.3)$$

onde x_i é a fração molar de i na fase líquida e n é o número de moles total na solução.

Como a molaridade é dependente da temperatura, esta não é preferida como unidade de concentração em soluções eletrolíticas. Daqui para a frente será utilizada, quando for necessário maior clareza, os subscritos b , c ou x respectivamente para molalidade, molaridade ou fração molar, como indicação da escala de concentração utilizada.

¹ Neste trabalho de tese de doutorado, optou-se pelo uso de b_i para representar a molalidade de i , ao invés de m_i , para evitar-se confusão de notação com massa de i (m_i), conforme [Cohen et al. \(2007\)](#), p. 48 e [Thompson e Taylor \(2008\)](#), p. 28.

2.1.2 Potencial químico

O potencial químico é definido como:

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.4)$$

onde μ_i é o potencial químico de i , G é a energia livre de Gibbs, T é a temperatura, P é a pressão e $n_{j \neq i}$ designa todos os números de moles exceto o referente a i .

O potencial químico relaciona-se a atividade ou concentração e ao coeficiente de atividade da seguinte forma:

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln a_i = \mu_i^\bullet + RT \ln (\gamma_i \xi_i) \quad (2.5)$$

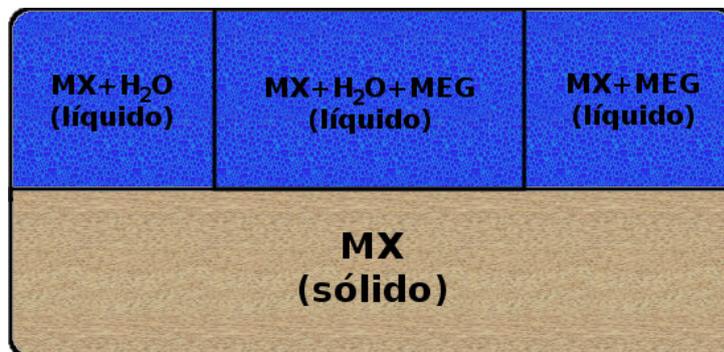
onde μ_i^\bullet é o potencial químico de i em um estado padrão apropriadamente escolhido, R^2 é a constante universal do gases ideais, a_i é a atividade de i , γ_i é o coeficiente de atividade de i e ξ_i é uma escala de concentração conveniente.

O potencial químico constitui uma grandeza de suma importância na abordagem em equilíbrio de fases. Como exemplo desta abordagem, tem-se a [Figura 16](#), que representa o equilíbrio sólido-líquido de um eletrólito MX e uma mistura de solventes: água e MEG. Este sistema apresenta quatro fases: três fases líquidas (cor azul) e uma sólida (cor marrom). A condição de equilíbrio para este sistema é a igualdade dos potenciais entre as fases. Logo, o equilíbrio deste sistema pode ser descrito em termos da seguinte equação:

$$\mu_{MX}^s = \mu_{MX}^{\{H_2O\}} = \mu_{MX}^{\{MEG\}} = \mu_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} \quad (2.6)$$

onde μ_{MX}^s é o potencial químico de MX na fase sólida e $\mu_{MX}^{\{H_2O\}}$, $\mu_{MX}^{\{MEG\}}$ e $\mu_{MX}^{\{H_2O+MEG\}}$ são os potenciais químicos de MX respectivamente nas fases líquidas H₂O, MEG e H₂O + MEG.

Figura 16 – Representação do equilíbrio de um eletrólito em mistura de solventes.



Fonte: O autor.

² Para valores de constantes, consulte a [Tabela 6](#) da [seção 3.11](#).

2.1.3 Estado padrão

Um equívoco comum é dizer que o estado padrão do potencial químico para o soluto é o soluto à temperatura e pressão do sistema e à diluição infinita. Isso não é correto, pois, à diluição infinita, o potencial químico do soluto é negativamente infinito (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). O estado padrão do potencial químico para um soluto precisa estar à uma concentração fixa (diferente de zero), conhecida como concentração unitária. Esta é usada por ser o seu logaritmo igual a zero.

O estado padrão do potencial químico não precisa necessariamente ser realizável, mas precisa ser bem definido.

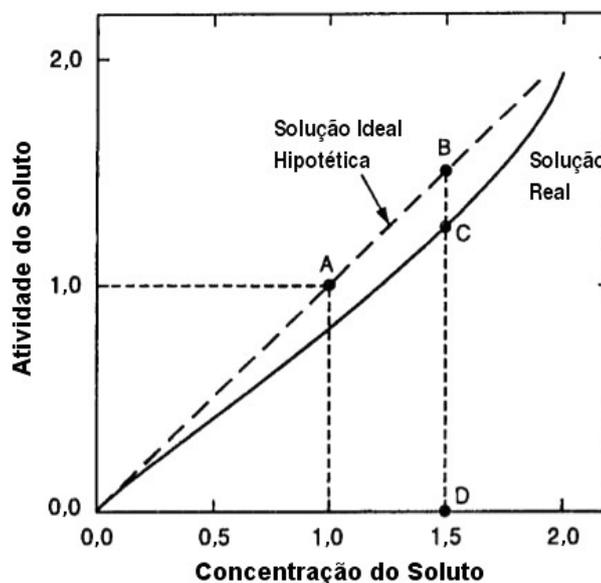
Para soluções concentradas, ou líquidos puros, a fração molar é uma escala de concentração mais conveniente, pois para soluções concentradas os valores tanto para molaridade quanto para a molalidade tendem a serem enormes, e no caso de líquidos puros atingem o infinito. Uma convenção de estado padrão comumente usada é a convenção por *coeficiente de atividade racional simétrico*, onde normaliza-se de forma que os coeficientes de atividade são unitários para componentes puros, assim sendo:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (2.7)$$

onde μ_i^0 é o potencial químico racional simétrico de i .

A Figura 17 ilustra o conceito de solução ideal hipotética. Nela a linha tracejada representa uma solução ideal hipotética e a linha contínua uma solução real. A atividade no estado padrão é dada pela ordenada do ponto A e corresponde a concentração unitária.

Figura 17 – Conceito de solução ideal hipotética.



Fonte: Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999, p. 511), adaptada.

A atividade real do soluto para uma concentração de 1,5 é dada pela ordenada do ponto C , enquanto que na solução ideal hipotética é dada pela ordenada do ponto B . Na solução ideal, a atividade é igual a concentração porque, na solução ideal, o coeficiente de atividade é unitário para todas as concentrações de soluto. Assim, o coeficiente de atividade em soluções reais:

$$\gamma_i = a_i/\xi_i \quad (2.8)$$

é dado pela razão entre os segmentos \overline{CD} e \overline{BD} .

Como as propriedades dos íons não podem ser medidas (reportadas) independentemente dos outros íons em solução, usa-se normalmente a convenção assimétrica baseada na fração molar ou na molalidade (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010). Na convenção por *coeficiente de atividade racional assimétrico* normaliza-se de forma que os coeficientes de atividade são unitários a diluição infinita, ou seja, em solvente puro:

$$\mu_i = \mu_{i,x}^\nabla + RT \ln (\gamma_{i,x}^* x_i) \quad \text{com} \quad \gamma_{i,x}^* = \gamma_i/\gamma_i^\infty \quad (2.9)$$

onde $\mu_{i,x}^\nabla$ é o potencial químico racional assimétrico, $\gamma_{i,x}^*$ é o coeficiente de atividade racional assimétrico e γ_i^∞ é o coeficiente de atividade em diluição infinita. Na convenção por *coeficiente de atividade molal assimétrico*, normaliza-se como antes, usando, agora, a molalidade adimensionalizada pela razão com a molalidade unitária (b_0^3), ou seja:

$$\mu_i = \mu_{i,b}^\nabla + RT \ln \left(\frac{\gamma_{i,b}^* b_i}{b_0} \right) = \mu_{i,b}^\nabla + RT \ln (\gamma_{i,b}^* b_i) \quad \text{com} \quad \gamma_{i,b}^* = \gamma_{i,x}^* x_{\text{solv}} \quad (2.10)$$

onde $\mu_{i,b}^\nabla$ é o potencial químico molal assimétrico, $\gamma_{i,b}^*$ é o coeficiente de atividade molal assimétrico e x_{solv} é a fração molar de solvente na fase líquida.

2.1.4 Coeficiente de atividade médio iônico e molalidade média iônica

Representa-se a dissociação de um eletrólito eletricamente neutro $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ em ν_+ cátions (cada qual com carga z_+) e ν_- ânions (cada qual com carga z_-) da seguinte forma:



onde a eletroneutralidade requer que $\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0$. Por comodidade, abrevia-se $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ para MX.

De Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), tem-se as definições de coeficiente de atividade médio iônico (γ_\pm) e molalidade média iônica (b_\pm):

$$\gamma_\pm \equiv (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (2.12)$$

$$b_\pm \equiv (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (2.13)$$

onde γ_+ e γ_- são os coeficientes de atividade respectivamente do cátion e do ânion, b_+ e b_- são as molalidades respectivamente do cátion e do ânion, e $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

³ Para valores de constantes, consulte a Tabela 6 da seção 3.11.

2.1.5 Leis limitantes

Por lei limitante compreende-se aquela cuja validade (aplicação) encontra-se na região de diluição infinita.

Numa solução ideal, o cálculo das propriedades de mistura requer a composição da mistura e as propriedades dos componentes puros. A solução ideal de um sistema não eletrolítico de acordo com a *Lei de Raoult* para o equilíbrio líquido-vapor (ELV) é:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad (2.14)$$

onde y_i é a fração molar de i na fase vapor e P_i^{sat} é a pressão de vapor de i puro.

Em soluções reais diluídas, com respeito ao soluto, o solvente tende a seguir a *Lei de Raoult*. Uma solução diluída ideal é a solução onde o solvente segue a *Lei de Raoult* e o soluto segue a *Lei de Henry*:

$$y_i P = x_i H_i \quad (2.15)$$

onde H_i é a constante de Henry para i .

Em soluções eletrolíticas reais, as interações entre os íons através de suas cargas, que são chamadas *interações coulombianas*, provocam desvios da idealidade, podendo estes desvios, mesmo a baixas concentrações, serem bastante relevantes. Estas forças de característica eletrostática possuem alcance bem maior que as forças intermoleculares presentes em soluções apolares, cuja significância ocorre apenas a curta distância. Considerando, também, que os íons não são voláteis a pressão atmosférica e a temperatura ambiente, tudo isso conduz a necessidade de uma teoria específica para descrever o comportamento de soluções eletrolíticas. Como os desvios do comportamento ideal estão relacionados as forças eletrostáticas dos íons em solução, tem-se que, uma teoria ou modelo eficiente para soluções eletrolíticas reais, necessita ser capaz de descrever e quantificar a força das *interações coulombianas*, tanto as atrativas quanto as repulsivas. Na 3ª década do século XX, a partir da hipótese de que cada íon, individualmente, esteja cercado por uma *nuvem de íons* de carga oposta, a qual promove um efeito de *blindagem*, [Debye e Hückel \(1923\)](#) formularam uma teoria para soluções eletrolíticas. Nesta teoria, a medida do comprimento desta *blindagem* recebe o nome de comprimento de Debye-Hückel (κ^{-1}), definido como:

$$\kappa^{-1} \equiv \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2 N_A e_0^2 I_c} \right)^{1/2} \quad (2.16)$$

onde ε_0 ⁴ é a permissividade do vácuo, ε_r é a constante dielétrica (também conhecida como permissividade relativa), k_B ⁴ é a constante de Boltzmann, N_A ⁴ é o número de Avogadro, e_0 ⁴ é a carga do elétron e I_c é a força iônica molar, definida como:

$$I_c \equiv \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (2.17)$$

⁴ Para valores de constantes, consulte a [Tabela 6](#) da [seção 3.11](#).

sendo z_i a carga de i .

Debye e Hückel (1923) derivaram uma expressão simples para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_{i,c} = -\frac{e_0^2 z_i^2}{8\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T \kappa^{-1}} \quad (2.18)$$

onde $\gamma_{i,c}$ é coeficiente de atividade molar de i .

Para soluções aquosas diluídas próximo a temperatura ambiente, não existe diferença numérica significativa entre molalidade e molaridade (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Assim sendo, lembrando que:

$$c_i = \rho_{\text{solv}} b_i \quad (2.19)$$

onde ρ_{solv} densidade absoluta do solvente, pode-se trocar as unidades do coeficiente de atividade e da força iônica na Equação 2.18, resultando em:

$$\ln \gamma_{i,b} = -A_\gamma z_i^2 I_b^{1/2} \quad (2.20)$$

onde $\gamma_{i,b}$ é coeficiente de atividade molal de i , A_γ é a constante de Debye-Hückel na forma para coeficiente de atividade, definida como:

$$A_\gamma \equiv \frac{(2N_A \rho_{\text{solv}})^{1/2}}{8\pi} \left(\frac{e_0^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \right)^{3/2} \quad (2.21)$$

e I_b é a força iônica molal, definida como:

$$I_b \equiv \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2 \quad (2.22)$$

Para o eletrólito $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$, usando a Equação 2.13, e desprezando o subscrito b na Equação 2.20, obtém-se a *Lei de Debye-Hückel*:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_\gamma |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (2.23)$$

onde $I = I_b$ é a força iônica.

O comportamento descrito pela *Lei de Raoult* (Equação 2.14) e pela *Lei de Henry* (Equação 2.15) tende a ser o comportamento de soluções reais conforme estas tendam a ser diluídas. Da mesma forma, a *Lei de Debye-Hückel* providencia uma representação satisfatória do comportamento dos coeficientes de atividade em soluções diluídas, sendo limitada para soluções aquosas com força iônica até 0,01 mol/kg. A *Lei de Debye-Hückel Extendida* (GUGGENHEIM, 1935) aumentou o limite de aplicação no cálculo do coeficiente de atividade para soluções aquosas com força iônica até 0,1 mol/kg:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + aBI^{1/2}} \quad (2.24)$$

onde A e B são parâmetros dependentes da temperatura, e a é um parâmetro relacionado ao tamanho dos íons. Outras extensões podem ser obtidas pela adição de mais termos a Equação 2.24 conforme apresentado em Guggenheim (1935).

2.1.6 Energia livre de Gibbs para soluções eletrolíticas reais

Soluções reais podem ser descritas a partir de seus desvios em relação à idealidade por propriedades de excesso. Para uma propriedade \mathcal{M} , temos:

$$\mathcal{M}^E \equiv \mathcal{M} - \mathcal{M}^{\text{id}} \quad (2.25)$$

onde \mathcal{M}^E representa uma propriedade de excesso e \mathcal{M}^{id} representa uma propriedade ideal.

Define-se propriedade parcial molar como:

$$\bar{\mathcal{M}}_i \equiv \left[\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (2.26)$$

onde $\bar{\mathcal{M}}_i$ representa uma propriedade parcial molar de i .

De forma análoga a [Equação 2.25](#), define-se propriedade parcial molar de excesso de i ($\bar{\mathcal{M}}_i^E$):

$$\bar{\mathcal{M}}_i^E \equiv \bar{\mathcal{M}}_i - \bar{\mathcal{M}}_i^{\text{id}} \quad (2.27)$$

onde $\bar{\mathcal{M}}_i^{\text{id}}$ representa uma propriedade parcial molar ideal de i .

Para a propriedade parcial molar da energia livre de Gibbs, que é função das variáveis operacionais T e P , vale o *Teorema de Euler* ou *característica de aditividade* ([PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999](#)), ou seja:

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i \quad (2.28)$$

onde \bar{G}_i é a energia livre de Gibbs parcial molar de i .

Para um sistema aberto, multicomponente e com uma única fase, tem-se:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \bar{G}_i dn_i \quad (2.29)$$

onde S é a entropia.

Dividindo G por RT e diferenciando em relação à T , tem-se:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT \quad (2.30)$$

Dividindo a [Equação 2.29](#) por RT e somando com a equação [Equação 2.30](#), tem-se:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \left(\frac{S}{RT} + \frac{G}{RT^2}\right)dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i}{RT}dn_i \quad (2.31)$$

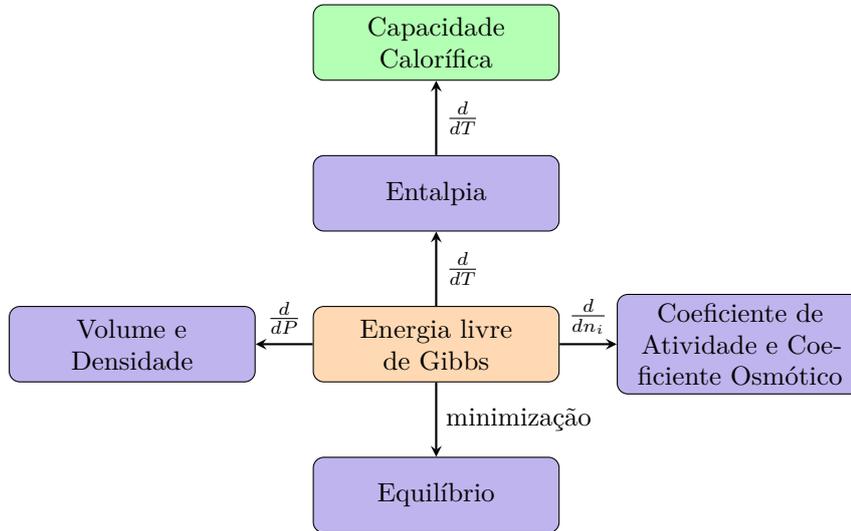
onde H é a energia livre de Helmholtz.

Como $G = H - TS$, tem-se, substituindo na [Equação 2.30](#), uma relação fundamental para G bastante útil em termodinâmica de soluções, ou seja:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i}{RT}dn_i \quad (2.32)$$

A partir da energia livre de Gibbs pode-se gerar outras propriedades termodinâmicas, conforme pode ser visto em [Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo \(1999\)](#). Isto tudo está resumido e ilustrado na [Figura 18](#).

Figura 18 – Fluxograma de obtenção de propriedades termodinâmicas a partir da energia livre de Gibbs.



Fonte: O autor.

Para soluções aquosas com eletrólitos, como, por exemplo, um sal MX completamente dissociado em água, à pressão e temperatura constantes, a partir da [Equação 2.28](#), da [Equação 2.26](#) e da [Equação 2.4](#), pode-se expressar a energia livre de Gibbs como:

$$G = \sum_i n_i \mu_i = n_{\text{H}_2\text{O}} \mu_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{MX}} \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2.33)$$

onde $n_{\text{H}_2\text{O}}$ e n_{MX} são os números de moles respectivamente da água e do eletrólito MX, e $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ é o potencial químico da água.

2.1.7 Fugacidade

Da termodinâmica clássica, a temperatura constante, temos:

$$d\mu_i \equiv RT d(\ln \hat{f}_i) \Rightarrow \mu_i = \mu_i^\bullet + RT d \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet} \quad (2.34)$$

onde \hat{f}_i é a fugacidade de i na solução e f_i^\bullet é a fugacidade de i em um estado padrão apropriadamente escolhido.

A fugacidade de um componente i pode ser expressa, usando convenção simétrica e escala de fração molar, como:

$$\hat{f}_i = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (2.35)$$

onde f_i^0 é a fugacidade racional simétrica de i .

A fugacidade de um componente i pode ser expressa, usando convenção assimétrica e escala de fração molar, como:

$$\hat{f}_i = x_i \gamma_i^* H_{i,x} \quad (2.36)$$

onde $H_{i,x}$ é a constante de Henry racional.

A fugacidade de um componente i pode também ser expressa, usando convenção assimétrica e escala de molalidade (b), como:

$$\hat{f}_i = b_i \gamma_{i,b}^* H_{i,b} \quad (2.37)$$

onde $H_{i,b}$ é a constante de Henry molal.

2.2 Dados Experimentais de Solubilidade

A qualidade dos dados experimentais é de suma importância em qualquer trabalho científico. No entanto, nem sempre os dados que necessitamos estão disponíveis na literatura. Embora tenha aumentado nos últimos anos, a quantidade de dados experimentais de solubilidade de sais em mistura de solventes ainda são considerados muito escassos. Mesmo dados experimentais de solubilidade de apenas um sal em um único solvente (como, por exemplo, o MEG), por vezes, são muito difíceis de serem encontrados. Este fato, aliado a uma possível não confiabilidade nos dados oriundos da literatura, justifica, em muitos casos, a necessidade da realização de experimentos objetivando a simples reprodução ou mesmo a coleta integral de novos dados experimentais.

Uma grande compilação de dados experimentais de solubilidade de sais é o banco de dados presente em [Linke e Seidell \(1958\)](#) e [Linke e Seidell \(1965\)](#). Nesta compilação observa-se a carência de dados experimentais para o MEG. Desta compilação, juntamente com [Lide \(2009\)](#), foram coletados dados de solubilidade dos sais KCl e NaCl em água. Estes dados estão resumidos na [Tabela 1](#).

Tabela 1 – Banco de dados de solubilidade de sal em água a diferentes temperaturas.

Sistema	Faixa de Temperatura	Número de Pontos Experimentais	Referência
Água+KCl	de 0 a 100 °C	12	Lide (2009)
	de -6 a 454 °C	33	Linke e Seidell (1965)
Água+NaCl	de 0 a 100 °C	12	Lide (2009)
	de 0 a 450 °C	25	Linke e Seidell (1965)

Fonte: O autor.

Embora, conforme mencionado anteriormente, dados de solubilidade de sais em misturas de solventes sejam escassos, após um extensa pesquisa, conseguiu-se encontrar na

literatura dados de solubilidade para um sal em meio aquoso com um álcool ou glicol. A [Tabela 2](#) apresenta um resumo contendo vários destes dados. Estes estão agrupados numa série sistemática de misturas, seguidas por suas isotermas, número de pontos experimentais e a referência consultada.

Tabela 2 – Banco de dados de solubilidade de sal em mistura de solventes.

Sistema	Temperatura (K)	Número de Pontos Experimentais	Referência
Água+Etanol+KCl	298,15 323,15 348,15	6 6 6	Chiavone-Filho e Rasmussen (1993)
	298,15 323,15 348,15	9 9 9	Pinho e Macedo (2005)
Água+Etanol+NaBr	298,15 323,15 348,15	9 9 9	Pinho e Macedo (2005)
Água+Etanol+ NaCl	298,15 323,15 348,15	9 9 7	Pinho e Macedo (1996)
Água+Glicerol+Ba(NO ₃) ₂	298,15	6	Kraus, Raridon e Baldwin (1964)
Água+Glicerol+NaCl	298,15	6	Kraus, Raridon e Baldwin (1964)
Água+Glicerol+KCl	298,15	6	Kraus, Raridon e Baldwin (1964)
Água+MEG+Ba(NO ₃) ₂	298,15	7	Kraus, Raridon e Baldwin (1964)
Água+MEG+K ₂ SO ₄	303,15	9	Trimble (1931)
Água+MEG+KBr	303,15	6	Trimble (1931)
Água+MEG+KCl	298,15 323,15 348,15	7 7 7	Chiavone-Filho e Rasmussen (1993)
	298,15	1	Isbin e Kobe (1945)
	298,15	7	Kraus, Raridon e Baldwin (1964)
	303,15	6	Trimble (1931)
	298,15	11	Zhou et al. (2010)
Água+MEG+KI	303,15	6	Trimble (1931)
Água+MEG+NaCl	323,15	6	Baldwin, Raridon e Kraus (1969)
	293,15 318,15 348,15	14 12 12	Figueiredo et al. (2014 (em Publicação))
	363,15 383,15 403,15	12 13 13	
	298,15	1	Isbin e Kobe (1945)
	298,15	7	Kraus, Raridon e Baldwin (1964)
	303,15	6	Trimble (1931)
298,15	11	Zhou et al. (2010)	
Água+Metanol+KCl	298,15 323,15	9 9	Pinho e Macedo (1996)
Água+Metanol+NaBr	298,15 323,15	9 9	Pinho e Macedo (2005)
Água+Metanol+NaCl	298,15 323,15	9 9	Pinho e Macedo (1996)

Fonte: O autor.

Foi observado, na literatura, uma escassez de trabalhos com dados de solubilidade de sal em meio aquoso com MEG. Este fato destaca a importância do trabalho de [Figueiredo et al. \(2014 \(em Publicação\)\)](#) desenvolvido pelo grupo de pesquisa do FOTEQ.

Outros trabalhos experimentais de sal em meio aquoso com MEG, que reportam outras propriedades que não a solubilidade, foram encontrados na literatura: [Tsierkezos e Molinou \(1998\)](#) estudaram propriedades termodinâmicas como volume de excesso, viscosidade e refração da água com etilenoglicol à diferentes temperaturas; [Braun, Persson e Karlsson \(2001\)](#) estudaram soluções ternárias de MEG+2-amino-2-metil-1-propanol+água em diferentes concentrações obtendo dados de viscosidade e densidade, e [Sandengen e Kaasa \(2006\)](#) estudaram as soluções aquosas de MEG na presença de sais com respeito à condutividade e densidade, no sentido de gerarem curvas de referência para determinar as concentrações a partir dessas duas propriedades para sistemas ortogonais.

2.3 Modelos Termodinâmicos para Eletrólitos

Nesta seção são descritos modelos termodinâmicos que podem ser aplicados a dados de solubilidade de sais em misturas de solventes, seguindo uma ordem de complexidade, ou seja, partindo do modelo ideal, passando pela correlação empírica de Setchenov (chamada também de Setschenow ou Sechenov) e, por último, aplicando a correção das não idealidades através do *Modelo de Pitzer* adaptado para mistura de solventes.

2.3.1 Logaritmos ideal e de excesso da solubilidade de um sal em mistura de solventes

Primeiramente, deve-se definir o *logaritmo ideal da solubilidade de um sal em mistura de solventes* que, para uma mistura binária de solventes, foi definido por meio de regra linear com a composição de cada solvente livre de sal:

$$\left[\ln b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}} \right]^{\text{id}} \equiv x'_{\text{H}_2\text{O}} \ln b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}} + x'_{\text{MEG}} \ln b_{\text{MX}}^{\{\text{MEG}\}} \quad (2.38)$$

onde $\left[\ln b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}} \right]^{\text{id}}$ é o logaritmo ideal da molalidade de MX na mistura água e MEG, $x'_{\text{H}_2\text{O}}$ e x'_{MEG} são as frações molares respectivamente da água e do MEG livres de sal e, $b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$ e $b_{\text{MX}}^{\{\text{MEG}\}}$ são as molalidades do sal MX respectivamente em água e em MEG.

A definição do *logaritmo de excesso da solubilidade de um sal em mistura de solventes* (LORIMER, 1993) permite uma avaliação simplificada do comportamento das soluções aquosas de MEG e com um sal. Isto ocorre, pois, quando considera-se solução ideal não é necessário usar-se modelo de energia livre de excesso. Conforme visto na [Equação 2.25](#), define-se o logaritmo de excesso da solubilidade da seguinte forma:

$$\left[\ln b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}} \right]^{\text{E}} \equiv \ln b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}} - \left[\ln b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}} \right]^{\text{id}} \quad (2.39)$$

onde $\left[\ln b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}} \right]^{\text{E}}$ é o logaritmo de excesso da molalidade de MX na mistura água e MEG.

Essa abordagem ideal pode representar surpreendentemente bem, e de maneira bastante simplificada, a influência do solvente na solubilidade do sal. Ela requer apenas o conhecimento das solubilidades do sal nos solventes puros e descreve nestes extremos os valores de maneira plena. Vale ressaltar que as soluções de água e MEG formam soluções ideais (CHIAVONE-FILHO; PROUST; RASMUSSEN, 1993) para o ELV.

2.3.2 Equação de Setchenov

O efeito linear do solvente sobre a solubilidade do sal numa escala logarítmica pode ser mensurado pela *Equação de Setchenov* ([Equação 2.40](#)), que expressa o efeito *salting-out*

(LEE, 1997), que é justamente o oposto do que ocorre no processo de regeneração do MEG, mas que acompanha o mesmo fenômeno físico.

$$\ln b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} = \ln b_{MX}^{\{H_2O\}} + k_S x'_{MEG} \quad (2.40)$$

onde $b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}}$ é a molalidade de MX na mistura água e MEG, e k_S é a constante de Setchenov. Aplicando uma correlação equivalente entre o produto de solubilidade de um componente em água e o mesmo em uma mistura de solventes (água+MEG) usando essa equação de Setchenov, pode-se estimar o produto de solubilidade nesse novo meio solvente (OLIVEIRA et al., 2010).

2.3.3 Modelo de Pitzer

Na termodinâmica de soluções eletrolíticas é comum expressar os modelos de correção das não idealidades pelo coeficiente osmótico (solvente) ou pelo coeficiente de atividade (soluto). A definição do coeficiente osmótico é dada pela Equação 2.41.

$$\phi \equiv \frac{-\ln a_{H_2O}}{M_{H_2O} \sum_i b_i} \quad (2.41)$$

onde ϕ é o coeficiente osmótico, a_{H_2O} é a atividade da água e M_{H_2O} ⁵ é a massa molar da água.

O *Modelo de Pitzer* foi desenvolvido a partir da teoria de Debye-Hückel, para eletrólitos em meio aquoso, pela extensão por coeficientes do virial. Este é apresentado tanto para o coeficiente osmótico como para o coeficiente de atividade. O *Modelo de Pitzer expresso para o coeficiente osmótico* é:

$$\phi - 1 = |z_M z_X| f_{MX}^\phi + b_{MX} \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} B_{MX}^\phi + b_{MX}^2 \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} C_{MX}^\phi \quad (2.42)$$

onde z_M e z_X são respectivamente as cargas do cátion e do ânion, f_{MX}^ϕ é a função de Debye-Hückel na forma para o coeficiente osmótico, isto é:

$$f_{MX}^\phi = -A_\phi \frac{I^{1/2}}{1 + \mathfrak{C} I^{1/2}} \quad (2.43)$$

sendo que \mathfrak{C} ⁵ é uma constante do modelo e A_ϕ , que é a constante de Debye-Hückel na forma para coeficiente osmótico, juntamente com I são expressos por:

$$A_\phi = \frac{A_\gamma}{3} \quad (2.44)$$

$$I = \frac{|z_M z_X| b_{MX}}{2} \frac{\nu}{b_0} \quad (2.45)$$

e, prosseguindo, b_{MX} é a molalidade de MX, ν_M e ν_X são os coeficientes estequiométricos respectivamente do cátion e do ânion, ν é coeficiente estequiométrico total, dado por:

$$\nu = \nu_M + \nu_X \quad (2.46)$$

⁵ Para valores de constantes, consulte a Tabela 6 da seção 3.11.

e, continuando, B_{MX}^ϕ e C_{MX}^ϕ são respectivamente o segundo e o terceiro coeficientes do virial nas formas para coeficiente osmótico, sendo C_{MX}^ϕ um parâmetro do modelo, com B_{MX}^ϕ expresso como:

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (2.47)$$

sendo que $\beta_{MX}^{(0)}$ e $\beta_{MX}^{(1)}$ são parâmetros do modelo, e, finalmente, α^6 que é uma constante do modelo.

O *Modelo de Pitzer* expresso para o coeficiente de atividade é:

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_M z_X| f_{MX}^\gamma + b_{MX} \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} B_{MX}^\gamma + b_{MX} \frac{2^2 (\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} C_{MX}^\gamma \quad (2.48)$$

onde f_{MX}^γ é a função de Debye-Hückel na forma para o coeficiente de atividade, isto é:

$$f_{MX}^\gamma = -A_\phi \left[\frac{2}{\mathfrak{b}} \ln(1 + \mathfrak{b} I^{1/2}) + \frac{I^{1/2}}{1 + \mathfrak{b} I^{1/2}} \right] \quad (2.49)$$

e, continuando, B_{MX}^γ e C_{MX}^γ são respectivamente o segundo e o terceiro coeficientes do virial na forma para coeficiente de atividade, expressos como:

$$B_{MX}^\gamma = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right] \quad (2.50)$$

$$C_{MX}^\gamma = \frac{3}{2} C_{MX}^\phi \quad (2.51)$$

Seguindo a abordagem de [Lorimer \(1993\)](#), que usa a teoria de McMillan-Mayer, é possível corrigir as não idealidades da fase líquida com uma equação de coeficiente de atividade, como o *Modelo de Pitzer*. Este modelo foi desenvolvido para o solvente água e, assim sendo, a aplicação dele em mistura de solventes requer uma estratégia para estimar os parâmetros de interação entre solvente orgânico e sal.

No *Modelo de Pitzer*, para expressar-se o efeito térmico, os parâmetros devem ser considerados dependentes da temperatura ([ZEMAITIS JR. et al., 1986](#)).

[Lorimer \(1993\)](#) aplicou o *Modelo de Pitzer* para misturas de solventes determinando o parâmetro $\beta_{MX}^{(1)}$ como função da constante dielétrica e da composição da mistura de solventes livre de sal. Essa mesma abordagem foi aplicada nesta tese de doutorado e será descrita no [Capítulo 3](#).

2.4 Outros Modelos Termodinâmicos

Várias teses de doutorado no tema de modelagem termodinâmica de solubilidade para sistemas aquosos com eletrólitos podem ser encontradas na Universidade Técnica da

⁶ Para valores de constantes, consulte a [Tabela 6](#) da [seção 3.11](#).

Dinamarca (CARDOSO, 1988; CHIAVONE-FILHO, 1993; NICOLAISEN, 1994; THOMSEN, 1997). Nestes trabalhos pode-se observar o potencial de aplicação dos modelos de coeficiente de atividade para sistemas aquosos com sais e MEG. Esta abordagem, entretanto, requer informações experimentais para a estimação dos parâmetros dos respectivos modelos e, por conta da escassez de dados experimentais, há necessidade de desenvolvimento de modelos para as misturas específicas, como é o caso de sistemas aquosos com MEG e sais.

Renon (1996) e Anderko, Wang e Rafal (2002) apresentam resumos de diferentes modelos utilizados para soluções eletrolíticas com mistura de solventes, com proposta de classificação, tipo de equilíbrio, estados de referência e algumas hipóteses simplificadoras adotadas na modelagem. Observa-se que novos modelos são obtidos através de combinações de modelos anteriores para representar contribuições de interações entre espécies, de longo, médio (interações específicas) e curto alcance.

Liu e Watanasiri (1996) e Chen e Song (2004) utilizaram o modelo NRTL (*Non-Random Two Liquid*) para representar as interações de curto alcance e o modelo de Pitzer-Debye-Hückel (PDH) para as interações de longo alcance.

Pinho e Macedo (1996), Iliuta, Thomsen e Rasmussen (2000), Wang, Anderko e Young (2002), Thomsen, Iliuta e Rasmussen (2004), Wang et al. (2006), Kosinski et al. (2007), (FØSBOL; THOMSEN; STENBY, 2009) utilizaram o modelo UNIQUAC (*UNIversal QUAsiChemical*) para representar as interações de curto alcance e o modelo PDH para as interações de longo alcance. Observa-se em alguns dos trabalhos citados, o uso da equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para o ELV e a descrição de interações específicas entre íons realizadas por uma expansão de virial.

Grenthe e Plyasunov (1997) fizeram uma comparação entre a modelo SIT (*Specific Ion Interaction Theory*) de Brønsted-Guggenheim-Scatchard e o modelo PDH.

Dahl e Macedo (1992) utilizaram o modelo de contribuição de grupos UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) juntamente com a equação de estado cúbica SRK para ELV e equilíbrio líquido-líquido (ELL) de misturas com eletrólitos fortes.

Thomsen (1997) desenvolveu um modelo UNIQUAC estendido para soluções aquosas com eletrólitos baseado nas seguintes propriedades de equilíbrio e calorimétricas: atividade, coeficiente osmótico, grau de dissociação, densidade, calor de diluição e de solução e capacidade calorífica. A partir destes novos parâmetros, foram elaborados diagramas de fases e simulações de processos, seguidas de otimização. O trabalho de Thomsen (1997) é uma importante referência, mas não se aplica diretamente a mistura de solventes, foco desta tese de doutorado.

Em Lorimer (1993) é apresentada uma modelagem não convencional para sistemas eletrolíticos com mistura de solventes, partindo-se do desenvolvimento baseado em soluções

aquosas. Os modelos derivados do *Modelo de Pitzer* são de utilização convencional na abordagem de soluções aquosas eletrolíticas (ZEMAITIS JR. et al., 1986). Estes modelos são encontrados nas versões mais atualizadas de simuladores de processos como o AspenHYSYS® (aspentech.com). Entretanto, como parâmetros de íons e moléculas orgânicas ou grupos funcionais são raros e necessários nestes modelos, temos que este fato compromete as simulações de sistemas aquosos eletrolíticos com misturas de solventes.

Métodos de cálculo de equilíbrio de fases e fundamentação são encontrados em livros textos da área (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005; WALAS, 1985; PITZER, 1995; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; SANDLER, 1993).

Os modelos de coeficiente de atividade desenvolvidos para soluções não eletrolíticas, como UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975), têm sido extensivamente aplicados. Estes modelos se caracterizam por uma forte flexibilidade matemática permitindo correlação de dados de equilíbrio para misturas complexas e também possuem fundamentação teórica.

O modelo UNIQUAC+Debye-Hückel foi aplicado para a modelagem de solubilidade de sais em mistura de solventes por Chiavone-Filho e Rasmussen (2000). Contudo, com base na literatura, é mais adequado o uso de modelos normalizados com a convenção assimétrica para sistemas com eletrólitos. Portanto, o modelo de Pitzer (1973) com a modelagem de solubilidade de excesso apresentada por Lorimer (1993) (que aplica a abordagem de McMillan-Mayer) apresenta-se mais coerente do ponto de vista de termodinâmica molecular e projeto de processos.

2.5 Ferramentas Computacionais

O uso de ferramentas computacionais para a resolução de problemas em equilíbrio de fases de sistemas com eletrólitos se faz necessário devido à quantidade enorme de cálculos e a complexidade destes. A utilização destas ferramentas acompanhou o desenvolvimento das linguagens de computação, bem como dos programas computacionais com aplicações específicas, onde, hoje, cada qual apresenta suas vantagens:

- a) A linguagem de programação Fortran (gcc.gnu.org/Fortran) apresenta uma grande quantidade de bibliotecas matemáticas já consolidadas, como por exemplo, as bibliotecas numéricas e estatísticas IMSL (*International Mathematics and Statistics Library*) (roguewave.com);
- b) A linguagem de programação C++ (gcc.gnu.org/C++) continua sendo a mais utilizada no desenvolvimento final de programas ou aplicações. Nela, a programação de alto nível, simplificada e rápida, permite excelentes resultados no nível de interação com o usuário;
- c) Destacam-se, também, os programas desenvolvidos para atividades específicas

de simulação de processos como, por exemplo, o conhecido AspenHYSYS® (aspentech.com), que apresenta um conjunto de ferramentas, inclusive gráficas que permitem reproduzir por simulação muitos dos processos encontrados na indústria de petróleo e gás natural;

- d) Outro destaque, são os programas com uma grande variedade de pacotes para aplicações específicas em diferentes áreas, indo desde pacotes matemáticos a pacotes de engenharia, como por exemplo: o MATLAB® (mathworks.com/MATLAB) e Simulink® (mathworks.com/Simulink), ou o seu clone livre: o Scilab (scilab.org);
- e) Existem linguagens de programação, ditas interpretadas, cujo código não é executado diretamente pelo sistema operacional e sim indiretamente por um programa chamado interpretador. Este fato implica em perda de desempenho em relação a outras linguagens que, após o seu código ser compilado, são executadas diretamente pelo sistema operacional. Porém, hoje, com os computadores cada vez mais rápidos, este fato torna-se cada vez menos relevante, implicando numa demanda menor de otimização do código para a máquina objetivando ganho de velocidade. Em contrapartida, cada vez é dado mais espaço em relação à otimização do código para o programador, cujo objetivo é uma melhor interação com o usuário. Neste aspecto, destaca-se a linguagem de programação Python (python.org), cuja otimização em relação ao programador permite até a mudança dinâmica da programação, ou seja, em tempo de execução. O destaque do Python em relação a outras linguagens também é evidente pela sua característica de ser multiplataforma, permitindo, sem grandes mudanças, a execução do mesmo código em diferentes sistemas operacionais como, por exemplo: Windows® (windows.microsoft.com), Mac OS X® (apple.com) e Ubuntu® (ubuntu.com). Também possui licença livre, o que é uma tendência mundial, apresenta bibliotecas numéricas avançadas, como o NumPy (numpy.org), científicas, como o SciPy (scipy.org), gráficas, como o matplotlib (matplotlib.org), de excepcional qualidade, além do desenvolvimento em programação visual, por meio do PySide (qt-project.org), ser simples e totalmente multiplataforma.
- f) No desenvolvimento de aplicativos, destaca-se o Ambiente de Desenvolvimento Integrado (IDE) Eclipse (eclipse.org), que através de *plugins*, ou seja, módulos que ampliam as funções do aplicativo, consegue suportar as mais diversas linguagens de programação, além de permitir depuração e otimização, suporte a idiomas, gerência de versões, entre outras funcionalidades.

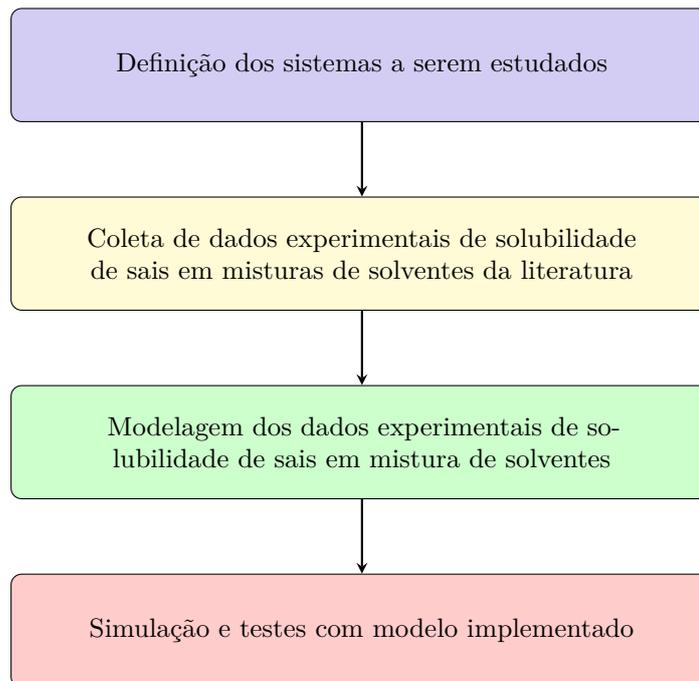
CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, inicialmente explica-se sobre a estratégia utilizada na abordagem desta tese de doutorado. Em seguida, mostra-se como foram selecionados os sistemas estudados e apresenta-se os dados de equilíbrio que foram coletados e utilizados. Continua-se mostrando a forma de cálculo de diversas grandezas. A seguir, explica-se os algoritmos de cálculos usados pelo programa gerado (*JAFOSSMS - Solubilidade de Sais em Mistura de Solventes*). E por último descreve-se a implementação e forma de operação deste programa. A [Figura 19](#) ilustra de forma resumida a metodologia empregada neste trabalho de tese de doutorado.

Figura 19 – Fluxograma simplificado da metodologia empregada nesta tese de doutorado.



Fonte: O autor.

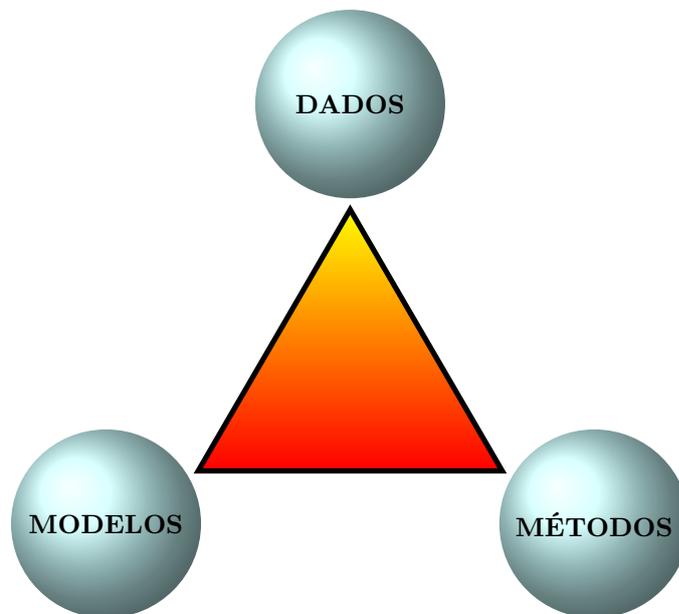
Como pode ser observado na [Figura 19](#), a primeira etapa consistiu em definir quais os sistemas a serem estudados. Para tanto, considerou-se, entre outros critérios, a disponibilidade de dados experimentais na literatura. Estes dados de solubilidade foram coletados juntamente com outros necessários a implementação, na etapa seguinte, dos métodos de cálculos para os modelos escolhidos e propostos. Após a transcrição do modelo em código computacional foram feitas simulações e testes para verificação da reprodutividade do modelo implementado em relação a conjuntos novos de dados experimentais. Tudo será detalhado nas próximas seções.

3.1 Estratégia para Abordagem do Trabalho

Em modelagem e simulação a partir de dados experimentais, destaca-se a estratégia adotada pela Universidade Técnica da Dinamarca, aqui ilustrada na [Figura 20](#). Neste trabalho de tese de doutorado procurou-se utilizar esta mesma ideia. Esta, parte da classificação de três tipos de atividades necessárias ao êxito do trabalho, a saber:

- a) DADOS: dados experimentais;
- b) MODELOS: modelos e teorias;
- c) MÉTODOS: métodos e ferramentas de cálculo.

Figura 20 – Estratégia de abordagem do trabalho desta tese de doutorado.



Fonte: O autor.

Os dados experimentais, que na [Figura 20](#) estão, de propósito, em nível de destaque (mais elevados), reforçam a importância da qualidade destes e a prioridade que deve ser-lhes dada, considerando-os como fatores representativos da realidade do problema a ser abordado. Em seguida tem-se os modelos e teorias, que tanto podem ser inéditos como desenvolvidos (ou aperfeiçoados) a partir de conceitos já existentes, cujo objetivo é representar o melhor possível os dados experimentais (a realidade). Em igual nível tem-se os métodos e ferramentas de cálculo cujo objetivo é quantificar numericamente resultados advindos dos modelos e teorias de modo a compará-los com os dados experimentais. Isto é obtido por métodos numéricos e ferramentas computacionais que resolvem o modelo ou teoria propostos.

3.2 Seleção dos Sistemas

No processo de regeneração do MEG, conforme foi apresentado no [Capítulo 1](#), podem ocorrer problemas operacionais por formação de precipitados em locais indesejáveis nos equipamentos. O conhecimento sobre as condições de formação destes precipitados é essencial para poder evitá-los. Portanto, o estudo do equilíbrio de fases em sistemas com espécies iônicas presentes na água de produção faz-se extremamente necessário. Para isto poder ser feito é preciso, primeiramente, o conhecimento da composição da água de produção. A [Tabela 3](#) apresenta as características da água de formação representativa do campo de Mexilhão, coletada do poço 3-MXL-3-SPS.

Tabela 3 – Características da água de formação do reservatório do campo de Mexilhão.

Parâmetro	Valor
Na ⁺	52.000 mg/L
K ⁺	3.400 mg/L
Mg ²⁺	67 mg/L
Ca ²⁺	31.000 mg/L
Ba ²⁺	670 mg/L
Sr ²⁺	4.300 mg/L
Ferro total	1,9 mg/L
Cl ⁻	139.500 mg/L
Salinidade (NaCl)	230.175 mg/L
SO ⁴⁻	<10 mg/L
Br ⁻	1.540 mg/L
Alcalinidade Total (HCO ₃ ⁻)	-
pH	8,1

Fonte: [Petrobras \(2007, p. 110\)](#).

Dentre as espécies iônicas presentes na água de formação, considerando que a água de produção possui composição semelhante a de formação e, também, em razão da maior disponibilidade de dados experimentais na literatura e a relevância destes íons, optou-se por selecionar, os seguintes sistemas para estudo através de modelagem e simulação com respeito ao comportamento da solubilidade dos sais e outras propriedades:

- a) Água+MEG+NaCl;
- b) Água+MEG+KCl.

Dados de ELV de sistemas aquosos com alcoóis (metanol e etanol) na presença de um eletrólito forte, a saber: o cloreto de sódio (NaCl), também foram estudados neste trabalho de tese de doutorado, em termos de modelagem e simulação, gerando um artigo ([OLIVEIRA et al., 2014](#)). Este artigo foi incluído no [Apêndice A](#) e o programa desenvolvido para ele, *VLE Regression*, é apresentado no [Apêndice C](#).

3.3 Dados Experimentais Utilizados

Para realização da modelagem e simulação, após a seleção dos sistemas a serem estudados, ou seja: Água+MEG+NaCl e Água+MEG+KCl, escolheu-se os dados experimentais utilizados nesta tese de doutorado a partir da [Tabela 1](#) e da [Tabela 2](#), apresentadas na [seção 2.2](#). Os critérios utilizados nesta seleção foram:

- a) a limitação da faixa de temperatura para a faixa de 10 °C a 150 °C;
- b) a seleção de dados apenas dos sistemas escolhidos.

Os dados de solubilidade de sais em água, usados neste trabalho de tese de doutorado, obtidos a partir da [Tabela 1](#) pela limitação da faixa de temperatura, são apresentados na [Tabela 4](#).

Tabela 4 – Dados experimentais de solubilidade de sal em água a diferentes temperaturas usados nesta tese de doutorado.

Sistema	Faixa de Temperatura	Número de Pontos Experimentais	Referência
Água+KCl	de 10 a 100 °C	11	Lide (2009)
	de 10 a 150 °C	16	Linke e Seidell (1965)
Água+NaCl	de 10 a 100 °C	11	Lide (2009)
	de 10 a 150 °C	15	Linke e Seidell (1965)

Fonte: O autor.

Da mesma forma, os dados de solubilidade de sais em mistura de solventes (água e MEG), usados nesta tese de doutorado, obtidos a partir da [Tabela 2](#) pela limitação aos sistemas escolhidos, são apresentados na [Tabela 5](#).

Tabela 5 – Dados experimentais de solubilidade de sal em mistura de solventes usados nesta tese de doutorado.

Sistema	Temperatura (K)	Número de Pontos Experimentais	Referência
Água+MEG+KCl	298,15 323,15 348,15	7 7 7	Chiovone-Filho e Rasmussen (1993)
	298,15	1	Isbin e Kobe (1945)
	298,15	7	Kraus, Raridon e Baldwin (1964)
	303,15	6	Trimble (1931)
	298,15	11	Zhou et al. (2010)
Água+MEG+NaCl	323,15	6	Baldwin, Raridon e Kraus (1969)
	293,15 318,15 348,15	14 12 12	Figueiredo et al. (2014 (em Publicação))
	363,15 383,15 403,15	12 13 13	
	298,15	1	Isbin e Kobe (1945)
	298,15	7	Kraus, Raridon e Baldwin (1964)
	303,15	6	Trimble (1931)
	298,15	11	Zhou et al. (2010)

Fonte: O autor.

3.4 Sistema Internacional de Unidades

Neste trabalho de tese de doutorado, optou-se pela uniformização de todas as equações e seus parâmetros para o Sistema Internacional de Unidades (SI) (BIPM, 2006). Portanto, todas as grandezas presentes neste trabalho, cujas unidades não sejam declaradas explicitamente, estão no SI.

3.5 Molalidade e Fração Molar

3.5.1 Cálculo da molalidade do sal na mistura de solventes

A molalidade do sal na mistura de solventes ($b_{\text{MEG}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}}$) foi calculada em função das propriedades dos dados experimentais consultados. Assim sendo, em função da fração mássica de MX (w_{MX}), tem-se:

$$b_{\text{MEG}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}} = \frac{w_{\text{MX}}/M_{\text{MX}}}{1 - w_{\text{MX}}} \quad (3.1)$$

onde M_{MX} é a massa molar de MX. E, em função das massas respectivamente de MX (m_{MX}) e de água e MEG ($m_{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}}$), tem-se:

$$b_{\text{MEG}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}} = \frac{m_{\text{MX}}/M_{\text{MX}}}{m_{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}}} \quad (3.2)$$

3.5.2 Cálculo da fração molar de MEG livre de sal na mistura de solventes

A fração molar de MEG livre de sal na mistura de solventes (x'_{MEG}) foi calculada em função das propriedades dos dados experimentais consultados. Assim sendo, em função das massas respectivamente do MEG (m_{MEG}) e da água ($m_{\text{H}_2\text{O}}$), tem-se:

$$x'_{\text{MEG}} = \frac{m_{\text{MEG}}/M_{\text{MEG}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{MEG}}/M_{\text{MEG}}} \quad (3.3)$$

onde M_{MEG}^1 e $M_{\text{H}_2\text{O}}$ são as massas molares respectivamente do MEG e da água. E, em função da fração mássica de água livre de sal na mistura de solventes ($w'_{\text{H}_2\text{O}}$), tem-se:

$$x'_{\text{MEG}} = \frac{(1-w'_{\text{H}_2\text{O}})/M_{\text{MEG}}}{w'_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}} + (1-w'_{\text{H}_2\text{O}})/M_{\text{MEG}}} \quad (3.4)$$

e, continuando, em função da fração mássica de MEG livre de sal na mistura de solventes (w'_{MEG}), tem-se:

$$x'_{\text{MEG}} = \frac{w'_{\text{MEG}}/M_{\text{MEG}}}{(1-w'_{\text{MEG}})/M_{\text{H}_2\text{O}} + w'_{\text{MEG}}/M_{\text{MEG}}} \quad (3.5)$$

e, por último, em função das frações mássicas respectivamente de água ($w_{\text{H}_2\text{O}}$) e de MEG (w_{MEG}) tem-se:

$$x'_{\text{MEG}} = \frac{w_{\text{MEG}}/M_{\text{MEG}}}{(1-w_{\text{MEG}}-w_{\text{MX}})/M_{\text{H}_2\text{O}} + w_{\text{MEG}}/M_{\text{MEG}}} \quad (3.6)$$

¹ Para valores de constantes, consulte a Tabela 6 da seção 3.11.

3.6 Constantes Dielétricas

3.6.1 Cálculo das constantes dielétricas dos solventes puros

As constantes dielétricas dos solventes puros (ε_{r,H_2O} e $\varepsilon_{r,MEG}$) foram calculadas em função da temperatura (T) pelas seguintes equações (ÅKERLÖF, 1932):

$$\varepsilon_{r,H_2O} = 10^{1,9051-0,00205(T-293,15)} \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_{r,MEG} = 10^{1,5872-0,00224(T-293,15)} \quad (3.8)$$

onde ε_{r,H_2O} e $\varepsilon_{r,MEG}$ são as constantes dielétricas respectivamente da água e do MEG.

3.6.2 Cálculo da constante dielétrica da mistura de solventes

A constante dielétrica da mistura água e MEG (ε_{r,H_2O+MEG}) foi calculada em função da temperatura (T), da fração molar de MEG livre de sal na mistura de solventes (x'_{MEG}) e das constantes dielétricas dos solventes puros na mesma temperatura (ε_{r,H_2O} e $\varepsilon_{r,MEG}$) pela equação (JOUYBAN; SOLTANPOUR; CHAN, 2004):

$$\varepsilon_{r,H_2O+MEG} = \exp \left\{ x'_{H_2O} \ln \varepsilon_{r,H_2O} + x'_{MEG} \ln \varepsilon_{r,MEG} + \frac{x'_{H_2O} x'_{MEG}}{T} [153,6 + 57,3 (x'_{H_2O} - x'_{MEG})] \right\} \quad (3.9)$$

onde ε_{r,H_2O+MEG} é a constante dielétrica da mistura água e MEG, e $x'_{H_2O} = 1 - x'_{MEG}$.

3.7 Densidades Absolutas

3.7.1 Cálculo das densidades absolutas dos solventes puros

As densidades absolutas dos solventes puros (ρ_{H_2O} e ρ_{MEG}) foram calculadas em função da temperatura (T) pelas equações (GREEN; PERRY, 2007):

$$\rho_{H_2O} = (17863 + 58606\tau^{0,35} - 95396\tau^{2/3} + 213890\tau - 141260\tau^{4/3}) M_{H_2O} \quad (3.10)$$

$$\rho_{MEG} = \frac{1315}{0,25125^{1+(1-T/720)^{0,21868}}} M_{MEG} \quad (3.11)$$

sendo $\tau = 1 - T/647,096$.

3.7.2 Cálculo das densidades absolutas da mistura de solventes

A densidade absoluta da mistura água e MEG (ρ_{H_2O+MEG}) foi calculada em função das densidades dos solventes puros (ρ_{H_2O} e ρ_{MEG}) e da fração molar de MEG livre de

sal na mistura de solventes (x'_{MEG}), assumindo regra de mistura ideal com o seu inverso (volume específico), pela equação:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}} = \frac{1}{w'_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} + w'_{\text{MEG}}/\rho_{\text{MEG}}} \quad (3.12)$$

sendo $x'_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x'_{\text{MEG}}$, $w'_{\text{MEG}} = \frac{x'_{\text{MEG}}M_{\text{MEG}}}{x'_{\text{H}_2\text{O}}M_{\text{H}_2\text{O}} + x'_{\text{MEG}}M_{\text{MEG}}}$ e $w'_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - w'_{\text{MEG}}$.

3.8 Coeficiente de Atividade

3.8.1 Cálculo do coeficiente de atividade do sal pelo *Modelo de Pitzer*

O *Modelo de Pitzer* (PITZER, 1973) conforme apresentado na subseção 2.3.3 foi empregado para o cálculo do coeficiente de atividade do sal (γ_{MX}). Sendo assim, este foi calculado em função da molalidade do sal (b_{MX}), da constante de Debye-Hückel na forma para coeficiente osmótico (A_ϕ) e dos parâmetros do modelo ($\beta_{\text{MX}}^{(0)}$, $\beta_{\text{MX}}^{(1)}$ e C_{MX}^ϕ), ou seja:

$$\ln \gamma_{\text{MX}} = |z_M z_X| f_{\text{MX}}^\gamma + b_{\text{MX}} \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} B_{\text{MX}}^\gamma + b_{\text{MX}}^2 \frac{2^2 (\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} C_{\text{MX}}^\gamma \quad (3.13)$$

$$f_{\text{MX}}^\gamma = -A_\phi \left[\frac{2}{\epsilon} \ln(1 + \epsilon I^{1/2}) + \frac{I^{1/2}}{1 + \epsilon I^{1/2}} \right] \quad (3.14)$$

$$B_{\text{MX}}^\gamma = 2\beta_{\text{MX}}^{(0)} + \frac{2\beta_{\text{MX}}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right] \quad (3.15)$$

$$C_{\text{MX}}^\gamma = \frac{3}{2} C_{\text{MX}}^\phi \quad (3.16)$$

$$I = \frac{|z_M z_X| b_{\text{MX}}}{2} \frac{\nu}{b_0} \quad (3.17)$$

$$\nu = \nu_M + \nu_X \quad (3.18)$$

Neste trabalho de tese de doutorado, o *Modelo de Pitzer* foi estendido para misturas água e MEG. Bastou para isso, que a molalidade do sal (b_{MX}), a constante de Debye-Hückel (A_ϕ) e os parâmetros do modelo ($\beta_{\text{MX}}^{(0)}$, $\beta_{\text{MX}}^{(1)}$ e C_{MX}^ϕ) fossem referentes a mistura água e MEG, e não referentes somente a água (como no modelo original).

3.8.2 Cálculo do coeficiente de atividade do sal em MEG

O coeficiente de atividade do sal em MEG ($\gamma_{\text{MX}}^{\{\text{MEG}\}}$) foi calculado em função da temperatura (T), do coeficiente de atividade do sal em água ($\gamma_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$) e das molalidades do sal em água ($b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$) e em MEG ($b_{\text{MX}}^{\{\text{MEG}\}}$), utilizando-se a energia livre de Gibbs de transferência da água para o MEG ($\Delta_{\text{tr}}G_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MEG}}^0$ ²), pela equação (LORIMER, 1993):

$$\ln \gamma_{\text{MX}}^{\{\text{MEG}\}} = \ln \gamma_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}} + \ln \left(\frac{b_{\text{MX}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}}{b_{\text{MX}}^{\{\text{MEG}\}}} \right) - \frac{\Delta_{\text{tr}}G_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MEG}}^0}{\nu RT} \quad (3.19)$$

² Para valores de constantes, consulte a Tabela 6 da seção 3.11.

3.8.3 Constante de Debye-Hückel

3.8.3.1 Cálculo da constante de Debye-Hückel para a água

A constante de Debye-Hückel da água na forma para coeficiente osmótico ($A_{\phi, \text{H}_2\text{O}}$) foi calculada em função da temperatura (T) pela equação (CHEN et al., 1982): 3.20

$$\begin{aligned} A_{\phi, \text{H}_2\text{O}} = & -61,44534 \exp\left(\frac{T - 273,15}{273,15}\right) + 2,864468 \exp\left[2\left(\frac{T - 273,15}{273,15}\right)\right] + \\ & + 183,5379 \ln\left(\frac{T}{273,15}\right) - 0,6820223(T - 273,15) + \\ & + 0,0007875695(T^2 - 273,15^2) + 58,95788\left(\frac{273,15}{T}\right) \end{aligned} \quad (3.20)$$

3.8.3.2 Cálculo da constante de Debye-Hückel para o MEG

A constante de Debye-Hückel do MEG na forma para coeficiente osmótico ($A_{\phi, \text{MEG}}$) foi calculada em função das constante de Debye-Hückel da água na forma para coeficiente osmótico ($A_{\phi, \text{H}_2\text{O}}$), densidade absoluta ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$) e constante dielétrica ($\varepsilon_{r, \text{H}_2\text{O}}$) da água, e das densidade absoluta (ρ_{MEG}) e constante dielétrica ($\varepsilon_{r, \text{MEG}}$) do MEG, tudo a mesma temperatura (T), pela Equação 3.21. Esta foi obtida a partir da razão entre a Equação 2.21 aplicada, primeiro, com $\rho_{\text{solv}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ e, depois, com $\rho_{\text{solv}} = \rho_{\text{MEG}}$, e da Equação 2.44.

$$A_{\phi, \text{MEG}} = \left(\frac{\rho_{\text{MEG}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^{1/2} \left(\frac{\varepsilon_{r, \text{H}_2\text{O}}}{\varepsilon_{r, \text{MEG}}}\right)^{3/2} A_{\phi, \text{H}_2\text{O}} \quad (3.21)$$

3.8.3.3 Cálculo da constante de Debye-Hückel para a mistura de solventes

A constante de Debye-Hückel da mistura água e MEG na forma para coeficiente osmótico ($A_{\phi, \text{H}_2\text{O}+\text{MEG}}$) foi calculada em função das constante de Debye-Hückel da água na forma para coeficiente osmótico ($A_{\phi, \text{H}_2\text{O}}$), densidade absoluta ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$) e constante dielétrica ($\varepsilon_{r, \text{H}_2\text{O}}$) da água, e das densidade absoluta ($\rho_{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}}$) e constante dielétrica ($\varepsilon_{r, \text{H}_2\text{O}+\text{MEG}}$) da mistura água e MEG, tudo calculado a mesma temperatura (T), pela Equação 3.22. Esta foi obtida a partir da razão entre a Equação 2.21 aplicada, primeiro, com $\rho_{\text{solv}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ e, depois, com $\rho_{\text{solv}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}}$, e da Equação 2.44.

$$A_{\phi, \text{H}_2\text{O}+\text{MEG}} = \left(\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^{1/2} \left(\frac{\varepsilon_{r, \text{H}_2\text{O}}}{\varepsilon_{r, \text{H}_2\text{O}+\text{MEG}}}\right)^{3/2} A_{\phi, \text{H}_2\text{O}} \quad (3.22)$$

3.8.4 Parâmetros do Modelo de Pitzer em água

3.8.4.1 Cálculo dos parâmetros do Modelo de Pitzer para o NaCl em água

Os parâmetros do modelo para o NaCl em água ($\beta_{\text{NaCl}}^{(0)\{\text{H}_2\text{O}\}}$, $\beta_{\text{NaCl}}^{(1)\{\text{H}_2\text{O}\}}$ e $C_{\text{NaCl}}^{\phi\{\text{H}_2\text{O}\}}$), foram calculados em função da temperatura (T), pelas equações (SILVESTER; PITZER,

1977):

$$\begin{aligned} \beta_{\text{NaCl}}^{(0)\{\text{H}_2\text{O}\}} &= 0,0765 - 777,03 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) - 4,4706 \ln \left(\frac{T}{298,15} \right) + \\ &+ 0,008946 (T - 298,15) - 0,0000033158 (T^2 - 298,15^2) \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \beta_{\text{NaCl}}^{(1)\{\text{H}_2\text{O}\}} &= 0,2664 + 0,000061608 (T - 298,15) + \\ &+ 0,0000010715 (T^2 - 298,15^2) \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} C_{\text{NaCl}}^{\phi\{\text{H}_2\text{O}\}} &= 0,00127 + 33,317 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) + \\ &+ 0,09421 \ln \left(\frac{T}{298,15} \right) - 0,00004655 (T - 298,15) \end{aligned} \quad (3.25)$$

onde $\beta_{\text{NaCl}}^{(0)\{\text{H}_2\text{O}\}}$ e $\beta_{\text{NaCl}}^{(1)\{\text{H}_2\text{O}\}}$ são parâmetros do *Modelo de Pitzer* para o NaCl em água, e $C_{\text{NaCl}}^{\phi\{\text{H}_2\text{O}\}}$ é o terceiro coeficiente do virial na forma para coeficiente de atividade para o NaCl em água.

3.8.4.2 Cálculo dos parâmetros do *Modelo de Pitzer* para o KCl em água

Os parâmetros do modelo para o KCl em água ($\beta_{\text{KCl}}^{(0)\{\text{H}_2\text{O}\}}$, $\beta_{\text{KCl}}^{(1)\{\text{H}_2\text{O}\}}$ e $C_{\text{KCl}}^{\phi\{\text{H}_2\text{O}\}}$), foram calculados em função da temperatura (T), pelas equações (ARCHER, 1999):

$$\begin{aligned} \beta_{\text{KCl}}^{(0)\{\text{H}_2\text{O}\}} &= 0,413229483398493 - 0,000870121476114027 (T - 298,15) + \\ &+ 0,00000101413736179231 (T - 298,15)^2 + \\ &- \frac{1,99822538522801}{T - 225} - \frac{99,8120581680816}{T} \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} \beta_{\text{KCl}}^{(1)\{\text{H}_2\text{O}\}} &= 0,206691413598171 + 0,00102544606022162 (T - 298,15) + \\ &- \frac{1883,49608000903}{(T - 225)^3} \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} C_{\text{KCl}}^{\phi\{\text{H}_2\text{O}\}} &= -0,00133515934994478 + \frac{0,234117693834228}{T - 225} + \\ &= \frac{0,75896583546707}{T} \end{aligned} \quad (3.28)$$

onde $\beta_{\text{KCl}}^{(0)\{\text{H}_2\text{O}\}}$ e $\beta_{\text{KCl}}^{(1)\{\text{H}_2\text{O}\}}$ são parâmetros do *Modelo de Pitzer* para o KCl em água, e $C_{\text{KCl}}^{\phi\{\text{H}_2\text{O}\}}$ é o terceiro coeficiente do virial na forma para coeficiente de atividade para o KCl em água.

3.8.5 Parâmetros do *Modelo de Pitzer* em MEG e em mistura de solventes

A metodologia usada por Lorimer (1993), em relação a misturas água e MEG, considera que os parâmetros do modelo $\beta_{MX}^{(0)}$ e C_{MX}^{ϕ} são constantes, e que o parâmetro do modelo $\beta_{MX}^{(1)}$ apresenta dependência linear, em escala logarítmica, com a constante dielétrica. Com estas considerações, pode-se estender o *Modelo de Pitzer* para misturas água e MEG, permitindo o cálculo dos parâmetros do modelo para estas misturas.

3.8.5.1 Cálculo dos parâmetros do *Modelo de Pitzer* em MEG

Os parâmetros do modelo em MEG, $\beta_{MX}^{(0)\{MEG\}}$ e $C_{MX}^{\phi\{MEG\}}$, foram calculados em função dos parâmetros do modelo em água, respectivamente $\beta_{MX}^{(0)\{H_2O\}}$ e $C_{MX}^{\phi\{H_2O\}}$, por:

$$\beta_{MX}^{(0)\{MEG\}} = \beta_{MX}^{(0)\{H_2O\}} \quad (3.29)$$

$$C_{MX}^{\phi\{MEG\}} = C_{MX}^{\phi\{H_2O\}} \quad (3.30)$$

O parâmetro do modelo em MEG, $\beta_{MX}^{(1)\{MEG\}}$ foi calculado resolvendo-se, para este parâmetro, a equação do *Modelo de Pitzer* estendido para o MEG. Ou seja, usando, neste modelo: o valor de $\ln \gamma_{MX}^{\{MEG\}}$, obtido da [Equação 3.19](#), o valor de $A_{\phi,MEG}$, obtido da [Equação 3.21](#), e os valores de $\beta_{MX}^{(0)\{MEG\}}$ e $C_{MX}^{\phi\{MEG\}}$, obtidos respectivamente da [Equação 3.29](#) e da [Equação 3.30](#), além do valor de $b_{MX}^{\{MEG\}}$ e as constantes do sal e do modelo (z_M, z_X, ν, α e θ), resulta em $\beta_{MX}^{(1)\{MEG\}}$ como única incógnita. Logo, resolve-se a equação resultante para $\beta_{MX}^{(1)\{MEG\}}$.

3.8.5.2 Cálculo dos parâmetros do *Modelo de Pitzer* em mistura de solventes

Os parâmetros do modelo na mistura água e MEG, $\beta_{MX}^{(0)\{H_2O+MEG\}}$ e $C_{MX}^{\phi\{H_2O+MEG\}}$, foram calculados em função dos parâmetros do modelo em água, respectivamente $\beta_{MX}^{(0)\{H_2O\}}$ e $C_{MX}^{\phi\{H_2O\}}$, por:

$$\beta_{MX}^{(0)\{H_2O+MEG\}} = \beta_{MX}^{(0)\{H_2O\}} \quad (3.31)$$

$$C_{MX}^{\phi\{H_2O+MEG\}} = C_{MX}^{\phi\{H_2O\}} \quad (3.32)$$

O parâmetro do modelo na mistura água e MEG, $\beta_{MX}^{(1)\{H_2O+MEG\}}$, foi calculado em função dos parâmetros do modelo em água e em MEG (respectivamente $\beta_{MX}^{(1)\{H_2O\}}$ e $\beta_{MX}^{(1)\{MEG\}}$) e das constantes dielétricas dos solventes puros (ϵ_{r,H_2O} e $\epsilon_{r,MEG}$), por:

$$\beta_{MX}^{(1)\{H_2O+MEG\}} = \beta_0 \exp(\mathcal{A} \ln \epsilon_{r,solvente} + \mathcal{B}) \quad (3.33)$$

$$\mathcal{A} = \frac{\ln \left(\beta_{MX}^{(1)\{H_2O\}} / \beta_{MX}^{(1)\{MEG\}} \right)}{\ln (\epsilon_{r,H_2O} / \epsilon_{r,MEG})} \quad (3.34)$$

$$\mathcal{B} = \ln \frac{\beta_{MX}^{(1)\{H_2O\}}}{\beta_0} - \mathcal{A} \ln \epsilon_{r,H_2O} \quad (3.35)$$

onde $\beta_0 = 1$.

3.9 Equações para Ajuste por Regressão de Dados Experimentais

3.9.1 Molalidade do sal em solvente simples como função da temperatura

Adaptou-se a *Equação de Clarke-Glew* (CLARKE; GLEW, 1966) para a molalidade, obtendo-se:

$$\frac{b_{MX}}{b_0} = \exp \left[\Theta_{-2} \ln \frac{T}{T_0} + \sum_{i=-1} \Theta_i \left(\frac{T_0}{T} \right)^i \right] \quad (3.36)$$

onde os Θ_{-2} e Θ_i são parâmetros ajustáveis da equação, e $T_0 = 1 \text{ K}$ é a *temperatura unitária*.

3.9.2 Potencial químico padrão de excesso do sal em mistura de solventes como função da fração molar do MEG livre de sal e da temperatura

Adaptou-se a equação proposta por Lorimer (1993) generalizando-a, e tornando os seus parâmetros dependentes polinomialmente da temperatura, obtendo-se:

$$\frac{[\mu_{MX}^{0\{H_2O+MEG\}}]^E}{\nu RT} = x'_{MEG} (1 - x'_{MEG}) \sum_{i=0} \left[\sum_{j=0} \Theta_{i,j} \left(\frac{T}{T_0} \right)^j \right] x'_{MEG}^i \quad (3.37)$$

onde os $\Theta_{i,j}$ são parâmetros ajustáveis da equação.

3.10 Propriedades de Excesso Apresentadas em Lorimer (1993)

No cálculo das propriedades de excesso apresentadas em Lorimer (1993) foi necessário, primeiramente, calcular as respectivas propriedades ideais. Estas, foram calculadas utilizando-se regra de mistura ideal, em solventes simples, com a fração molar de MEG livre de sal, ou seja:

$$\left[\ln b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} \right]^{id} = (1 - x'_{MEG}) \ln b_{MX}^{\{H_2O\}} + x'_{MEG} \ln b_{MX}^{\{MEG\}} \quad (3.38)$$

$$\left[\ln \gamma_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} \right]^{id} = (1 - x'_{MEG}) \ln \gamma_{MX}^{\{H_2O\}} + x'_{MEG} \ln \gamma_{MX}^{\{MEG\}} \quad (3.39)$$

Em seguida, as propriedades de excesso para a molalidade e o coeficiente de atividade foram calculadas, a saber:

$$\left[\ln b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} \right]^E = \ln b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} - \left[\ln b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} \right]^{id} \quad (3.40)$$

$$\left[\ln \gamma_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} \right]^E = \ln \gamma_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} - \left[\ln \gamma_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} \right]^{id} \quad (3.41)$$

E, finalmente, com a Equação 3.40 e a Equação 3.41, a propriedade de excesso para o potencial químico padrão foi obtida:

$$\frac{[\mu_{MX}^{0\{H_2O+MEG\}}]^E}{\nu RT} = - \left[\ln b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} \right]^E - \left[\ln \gamma_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} \right]^E \quad (3.42)$$

3.11 Constantes Físico-Químicas e Parâmetros Utilizados

A [Tabela 6](#) apresenta os valores de diversas constantes utilizadas neste trabalho de tese de doutorado, suas unidades e a referência de onde foram coletadas.

Tabela 6 – Valores de constantes utilizados nesta tese de doutorado.

Constante	Valor	Referência
α	$2,0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{1/2}$	Pitzer (1973)
β	$1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{1/2}$	Pitzer (1973)
b_0	$1 \text{ mol} \cdot \text{kg}$	Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999, 511)
$\Delta_{\text{tr}} G_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MEG}}^0$	$7000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Marcus (1985)
e_0	$1,602176487 \times 10^{-19} \text{ C}$	Lide (2009)
ε_0	$8,854187817 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$	Lide (2009)
k_B	$1,3806504 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	Lide (2009)
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	$0,018015 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Lide (2009)
M_{KCl}	$0,0745550 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Lide (2009)
M_{MEG}	$0,062068 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Lide (2009)
M_{NaCl}	$0,0584428 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Lide (2009)
N_A	$6,02214179 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Lide (2009)
R	$8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Lide (2009)

Fonte: O autor.

3.12 Algoritmos

Nesta seção, várias sub-rotinas são apresentadas, na forma de fluxograma, juntamente com um breve resumo que esclarece o seu funcionamento. Em seguida, mostra-se como foram utilizadas a [Equação 3.36](#) (subseção 3.12.5) e a [Equação 3.37](#) (subseção 3.12.6) nos ajustes, por regressão de dados de equilíbrio, para um sal (NaCl ou KCl) e, respectivamente com solvente simples em função da temperatura, e com mistura água e MEG em função da temperatura e da composição de MEG livre de sal. Finalmente, com estas equações e as sub-rotinas, mostra-se como calcular propriedades de misturas água e MEG, inclusive de excesso, em função da temperatura e da composição de MEG livre de sal ([subseção 3.12.7](#)).

Nestas sub-rotinas usou-se os valores presentes na [Tabela 6](#), bem como os valores:

$$z_M = z_X = \nu_M = \nu_X = 1 \quad (3.43)$$

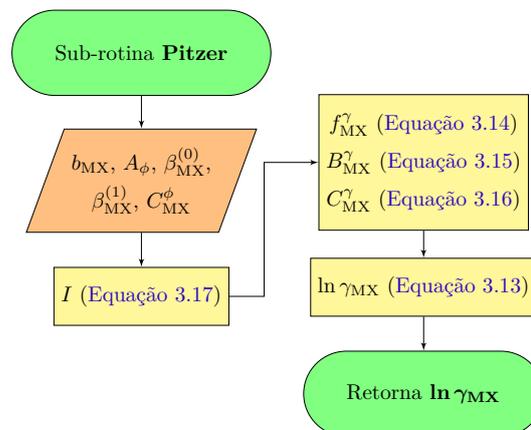
$$\nu = \nu_M + \nu_X = 2 \quad (3.44)$$

para as cargas dos íons (z_M e z_X), para os coeficientes estequiométricos dos íons (ν_M e ν_X) e para a sua soma (ν). Estes últimos valores, devem-se ao fato deste trabalho de tese de doutorado abordar apenas os sais monovalentes: NaCl e KCl.

3.12.1 Sub-rotina Pitzer

Esta sub-rotina (Figura 21) implementou o *Modelo de Pitzer*. O valor do logaritmo do coeficiente de atividade de MX ($\ln \gamma_{MX}$) foi calculado em função da molalidade de MX (b_{MX}), da constante de Debye-Hückel na forma para coeficiente osmótico (A_ϕ) e dos parâmetros do *Modelo de Pitzer* ($\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ e C_{MX}^ϕ). Usou-se, esta sub-rotina, tanto para água, quanto para MEG ou misturas água e MEG.

Figura 21 – Fluxograma da sub-rotina Pitzer.

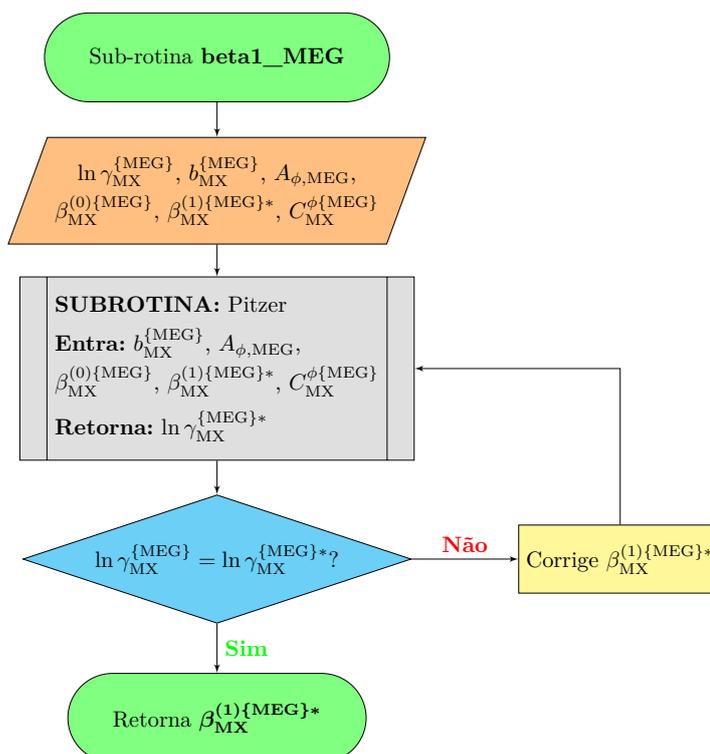


Fonte: O autor.

3.12.2 Sub-rotina beta1_MEG

Esta sub-rotina (Figura 22) foi utilizada para calcular-se o parâmetro $\beta_{MX}^{(1)\{MEG\}}$ do *Modelo de Pitzer* em MEG. Este foi calculado em função da molalidade de MX em MEG ($b_{MX}^{\{MEG\}}$), da constante de Debye-Hückel do MEG na forma para coeficiente osmótico ($A_{\phi,MEG}$) e dos parâmetros $\beta_{MX}^{(0)\{MEG\}}$ e $C_{MX}^{\phi\{MEG\}}$ do *Modelo de Pitzer* em MEG. Um valor inicial (estimativa) para $\beta_{MX}^{(1)\{MEG\}}$ ($\beta_{MX}^{(1)\{MEG\}*}$) também precisou ser fornecido.

Figura 22 – Fluxograma da subrotina beta1_MEG.



Fonte: O autor.

3.12.3 Sub-rotina prop_mix

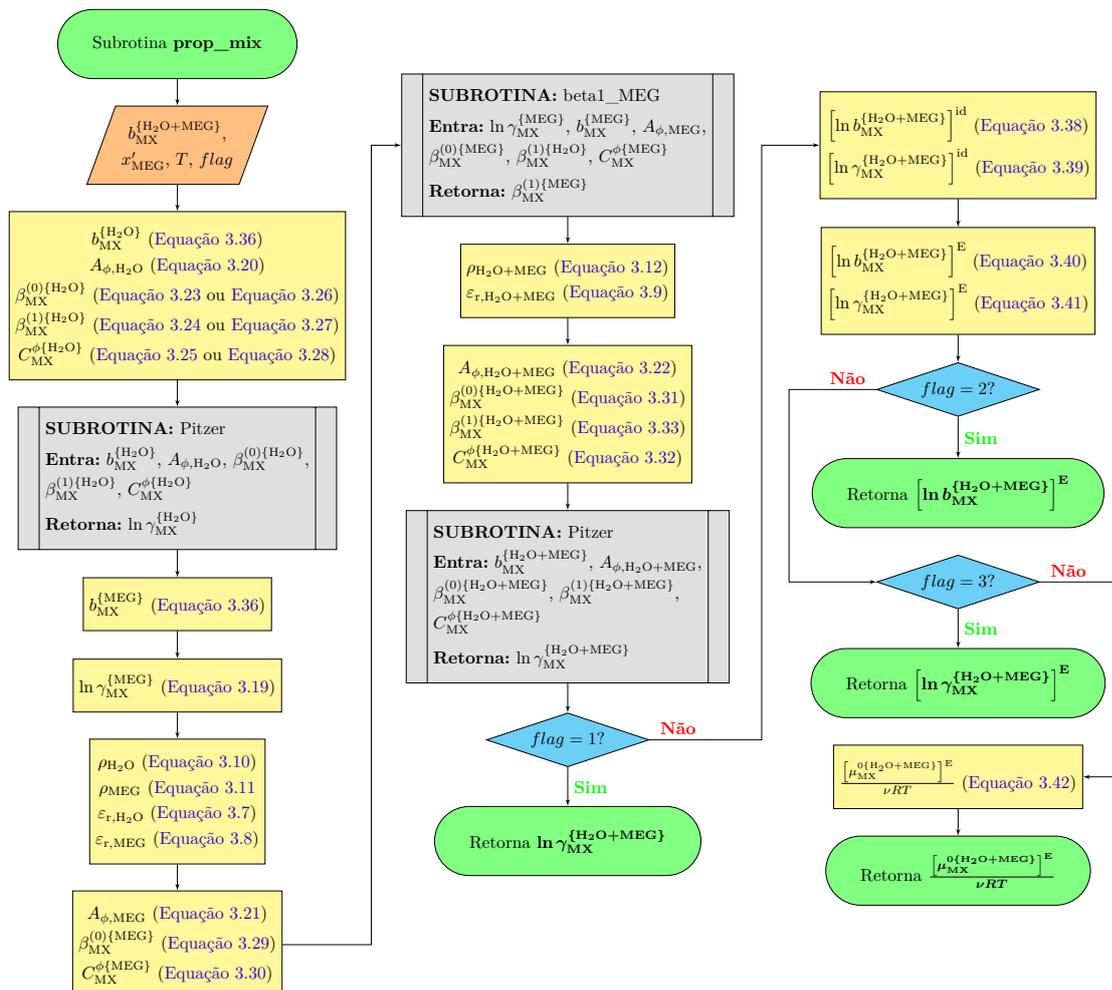
Esta sub-rotina (Figura 23) foi utilizada para calcular-se propriedades de mistura. Este cálculo foi realizado em função da molalidade de MX na mistura água e MEG ($b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}}$), da fração molar de MEG livre de sal (x'_{MEG}) e da temperatura (T). A propriedade de mistura foi escolhida, por meio da variável $flag$, da seguinte forma:

Tabela 7 – Valores de $flag$ na sub-rotina prop_mix.

Valor de $flag$	Função retornada
1	$\ln \gamma_{MX}^{\{H_2O+MEG\}}$
2	$\left[\ln b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} \right]^E$
3	$\left[\ln \gamma_{MX}^{\{H_2O+MEG\}} \right]^E$
qualquer outro valor	$\left[\frac{\mu_{MX}^0\{H_2O+MEG\}}{\nu RT} \right]^E$

Fonte: O autor.

Figura 23 – Fluxograma da subrotina prop_mix.



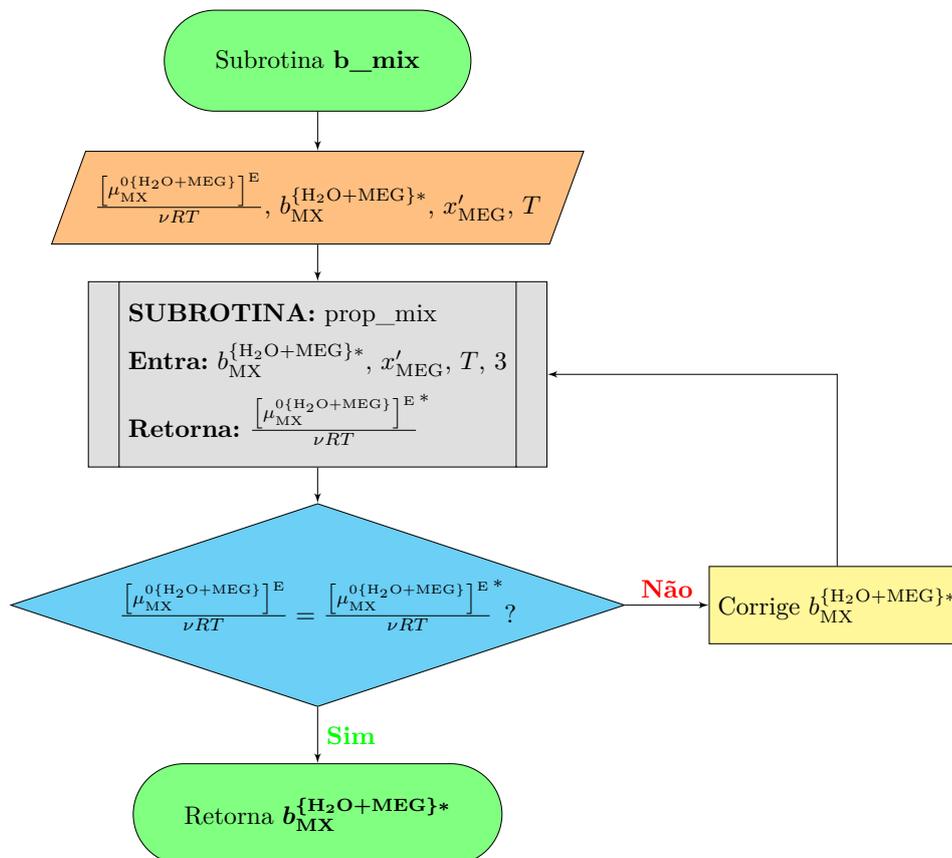
Fonte: O autor.

Observa-se que, na chamada a sub-rotina beta1_MEG, o valor inicial (estimativa) $\beta_{MX}^{(1)\{MEG\}*}$ corresponde ao valor do parâmetro em água ($\beta_{MX}^{(1)\{H_2O\}}$). Os valores das molalidades de MX em solvente simples ($b_{MX}^{\{H_2O\}}$ e $b_{MX}^{\{MEG\}}$) foram obtidos em função da temperatura (T) com os parâmetros (Θ_i) da equação de ajuste por regressão de dados experimentais (Equação 3.36).

3.12.4 Sub-rotina b_mix

Esta sub-rotina (Figura 24) foi utilizada para calcular-se a molalidade de MX na mistura água e MEG ($b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}}$) em função do potencial químico padrão de excesso de MX na mistura água e MEG ($[\mu_{MX}^{0\{H_2O+MEG\}}]^E / \nu RT$), da fração molar de MEG livre de sal (x'_{MEG}) e da temperatura (T). Um valor inicial (estimativa) para $b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}}$ ($b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}*}$) também precisou ser fornecido.

Figura 24 – Fluxograma da subrotina b_mix.



Fonte: O autor.

3.12.5 Cálculo da molalidade do sal em solvente simples como função da temperatura

Através dos dados experimentais coletados da literatura (Tabela 4 e Tabela 5), selecionou-se os que referiam-se a solubilidade de um sal (NaCl ou KCl) em solvente simples a diferentes temperaturas. Em seguida, quando necessário, os dados foram convertidos para molalidade. Finalmente, usou-se a Equação 3.36 para, por meio de ajuste por regressão, obter-se os melhores valores para os parâmetros Θ_i . A equação específica resultante, para cada sal, que representava o conjunto experimental de forma satisfatória, foi selecionada desprezando-se parâmetros considerados irrelevantes. As equações específicas, para cada sal e solvente, encontram-se no Capítulo 4.

3.12.6 Cálculo do potencial padrão de excesso do sal na mistura de solventes

Através dos dados experimentais coletados da literatura (Tabela 4 e Tabela 5), selecionou-se os que referiam-se a um sal (NaCl ou KCl) a diferentes frações de MEG na mistura de solvente e, também, a diferentes temperaturas e concentrações. Em seguida, quando necessário, os dados foram normalizados para molalidade de sal na mistura água e MEG ($b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}}$), fração molar de MEG livre de sal na mistura água e MEG (x'_{MEG}) e temperatura (T). Prosseguindo, estes dados, juntamente com as equações específicas para cada sal e solvente simples (obtidas conforme descrito na subseção 3.12.5) foram submetidos a sub-rotina `prop_mix` (Figura 23), com o valor para a variável de controle: $flag = 0$. Desta forma, obteve-se valores de potencial padrão de excesso do sal na mistura água e MEG ($[\mu_{MX}^{0\{H_2O+MEG\}}]^E / \nu RT$), a diferentes x'_{MEG} e T . Finalmente, usou-se a Equação 3.37 nestes resultados para, por meio de ajuste por regressão, obter-se os melhores valores para os parâmetros $\Theta_{i,j}$. A equação específica resultante, para cada sal, que representava o conjunto experimental de forma satisfatória, foi selecionada desprezando-se parâmetros considerados irrelevantes. As equações específicas, para cada sal, encontram-se no Capítulo 4.

3.12.7 Cálculo das propriedades de mistura

A partir das sub-rotinas apresentadas nesta seção e das equações específicas, geradas por meio da regressão dos dados experimentais, cujos parâmetros foram selecionados e calculados conforme descrito na subseção 3.12.5 e na subseção 3.12.6, obteve-se as propriedades de mistura em função da fração molar de MEG livre de sal na mistura água e MEG (x'_{MEG}) e da temperatura (T). Para isso, primeiramente, calculou-se a molalidade de MX na mistura água e MEG ($b_{MX}^{\{H_2O+MEG\}}$), usando a sub-rotina `b_mix`, com o valor para o potencial químico padrão de excesso na mistura água e MEG ($[\mu_{MX}^{0\{H_2O+MEG\}}]^E / \nu RT$) obtido pela equação de regressão específica e, também, com os valores de x'_{MEG} e T . Finalmente, utilizando estes resultados na sub-rotina `prop_mix` (Figura 23), com valores para a variável

de controle (*flag*) conforme a Tabela 7, obteve-se a propriedade de mistura especificada.

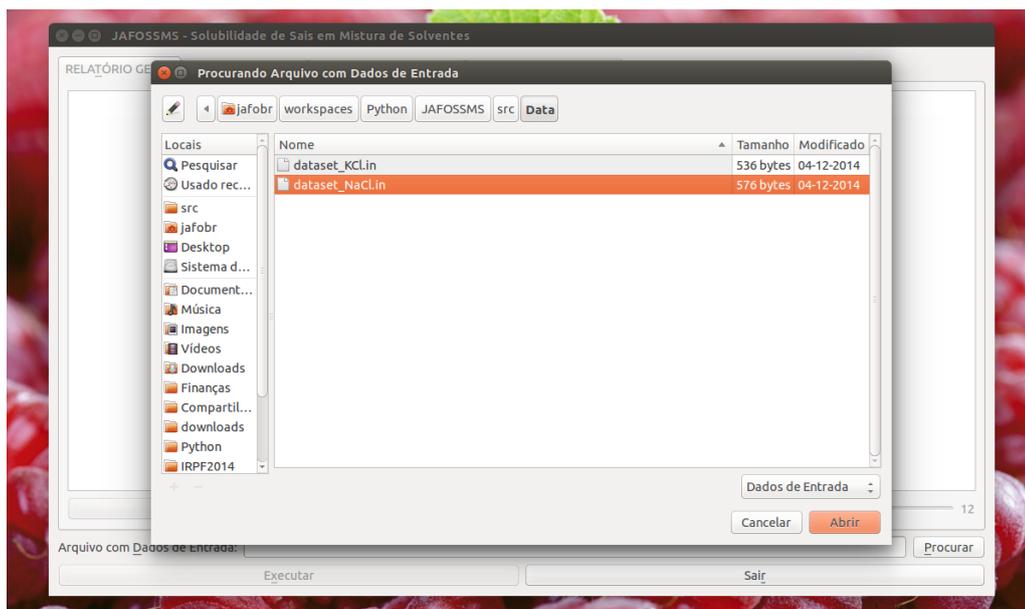
3.13 Programa JAFLOSSMS

Por meio dos algoritmos apresentados na seção 3.12, foi implementado em Python (python.org), utilizando-se o IDE Eclipse (eclipse.org) para depuração e desenvolvimento, o programa denominado: *JAFLOSSMS - Solubilidade de Sais em Mistura de Solventes*. Este aplicativo possui uma interface gráfica, de comunicação com o usuário, desenvolvida em PySide (qt-project.org), bem como utiliza as bibliotecas NumPy (numpy.org) e SciPy (scipy.org) para cálculos numéricos e científicos e, a biblioteca matplotlib (matplotlib.org) para gerar gráficos.

O sistema operacional adotado para programação foi o Ubuntu[®] (ubuntu.com), pelas facilidades próprias deste sistema. No entanto, o programa é totalmente portátil em Windows[®] (windows.microsoft.com) e, também, em Mac OS X[®] (apple.com). Os requisitos para a execução deste programa, em diferentes sistemas operacionais, encontram-se descritos no Apêndice B. A seguir, apresenta-se o *passo a passo* de como utilizar o programa *JAFLOSSMS*.

Para utilizar-se o programa *JAFLOSSMS*, primeiramente escolhe-se o arquivo principal (subseção D.6.1), referente ao sistema a ser estudado, por meio do botão "Procurar" (Figura 25) ou caixa de texto "Arquivo com Dados de Entrada". Em seguida, executa-se os cálculos de regressão por meio do botão "Executar".

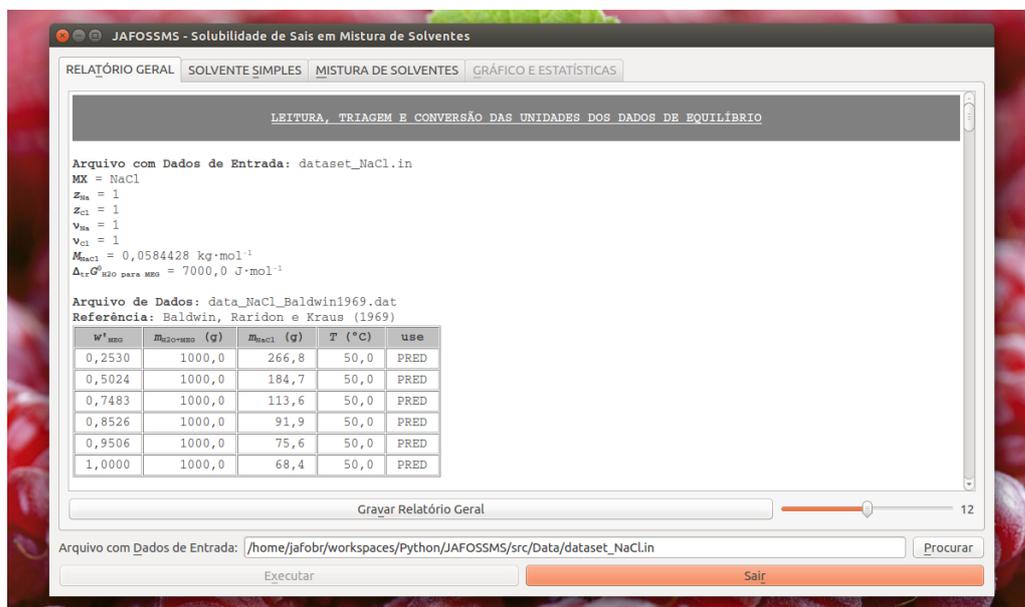
Figura 25 – Programa *JAFLOSSMS* : Seleção do sistema a ser estudado.



Fonte: o autor.

Terminado os cálculos, o programa retorna para o usuário um relatório, na aba "*RELATÓRIO GERAL*", de tudo que foi calculado e utilizado nos cálculos, inclusive toda a parte estatística (Figura 26). Este relatório pode ser copiado ou salvo.

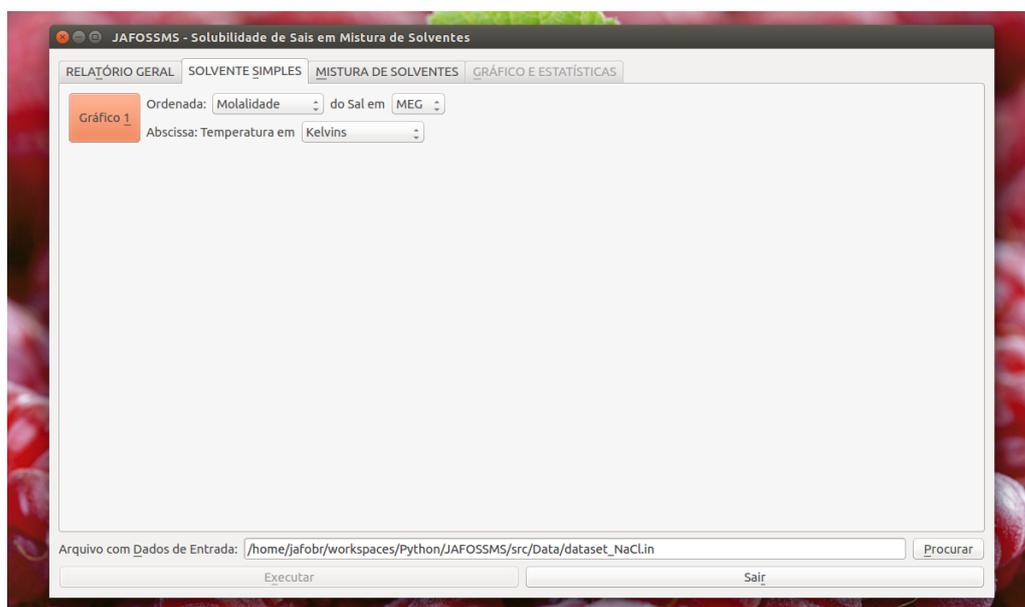
Figura 26 – Programa *JAFOSMS* : Relatório gerado.



Fonte: o autor.

O programa oferece, por meio da aba "*SOLVENTE SIMPLES*", botões de opções e caixas de seleção com opções para poder-se gerar um gráfico binário (Figura 27).

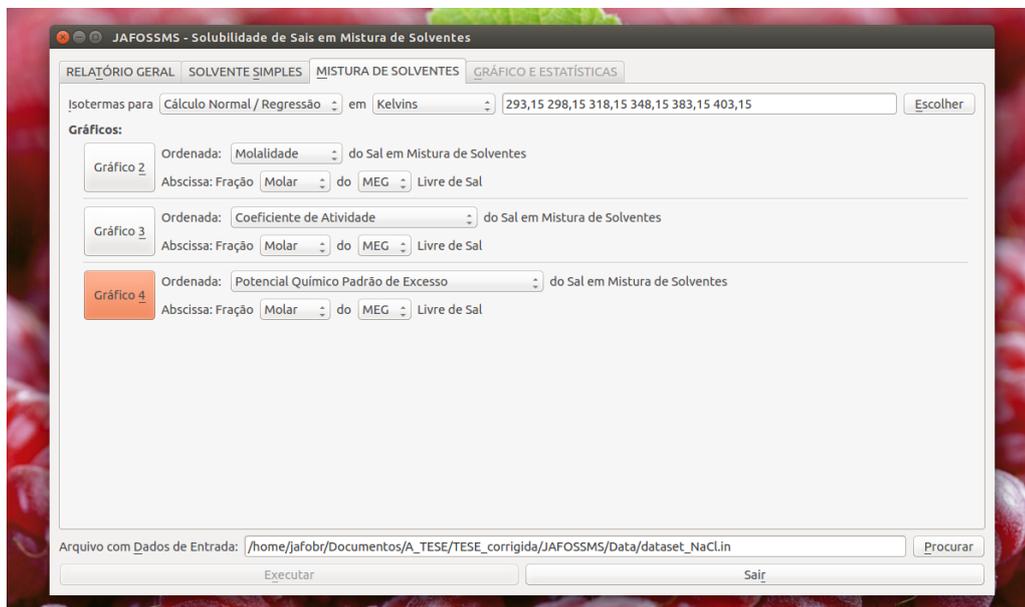
Figura 27 – programa *JAFOSMS*: Opções para geração de gráfico binário.



Fonte: o autor.

O programa oferece, por meio da aba "MISTURA DE SOLVENTES", botões de opções e caixas de seleção com opções para poder-se gerar um gráfico ternário (Figura 28).

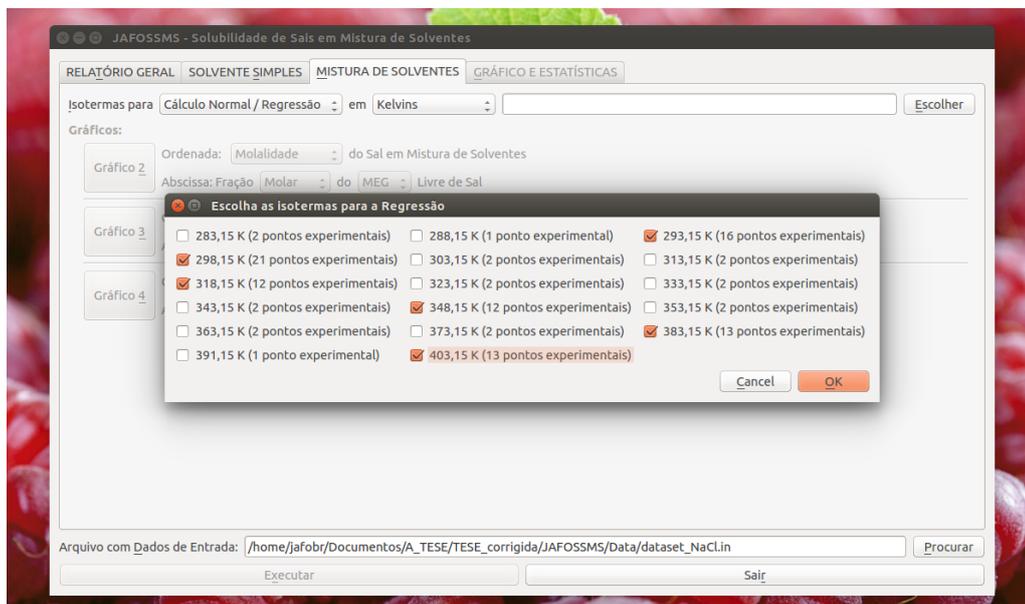
Figura 28 – Programa JAFOSMS : Opções para geração de gráfico ternário.



Fonte: o autor.

Dentre estes objetos gráficos, destacam-se as caixas de seleção, para escolher o modo (regressão ou predição), e o botão para escolha de isotermas. A escolha de isotermas realiza-se numa nova janela (Figura 29).

Figura 29 – Programa JAFOSMS : Seleção das isotermas para geração de gráfico ternário.

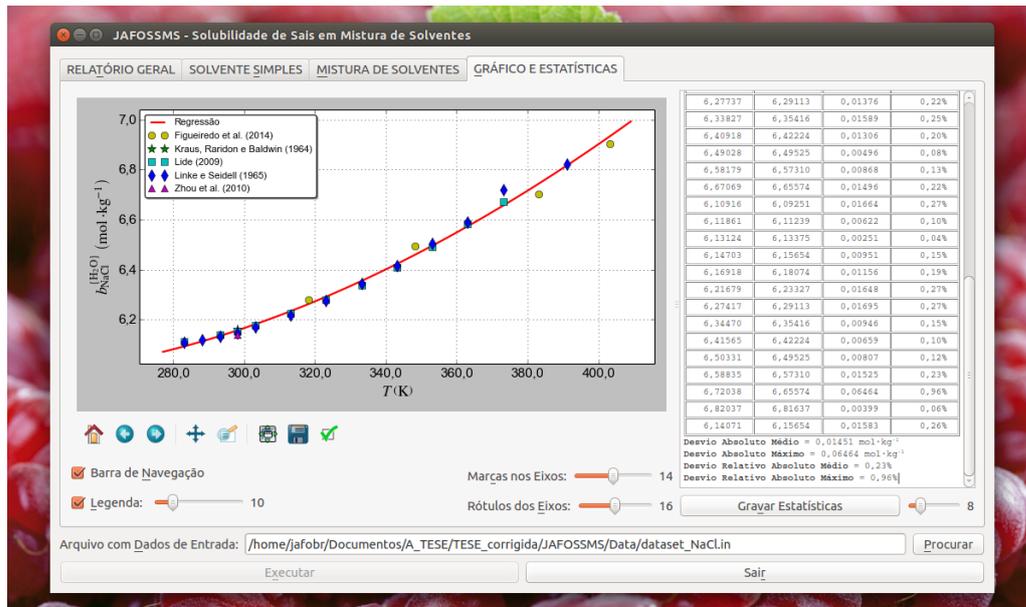


Fonte: o autor.

Por último, de acordo com a seleção, clicando no botão correspondente ao gráfico desejado, obtém-se este, na aba "GRÁFICO E ESTATÍSTICAS", juntamente com um pequeno resumo estatístico.

A Figura 30 ilustrada um gráfico binário.

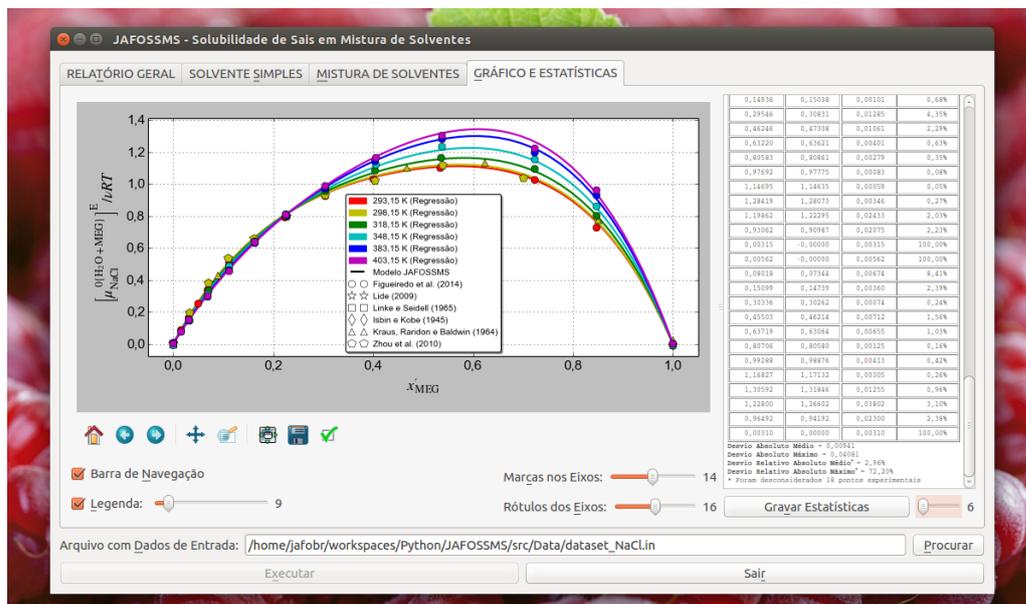
Figura 30 – Programa JAFOSMS : Gráfico binário.



Fonte: o autor.

A Figura 31 ilustrada um gráfico ternário.

Figura 31 – Programa JAFOSMS : Gráfico ternário.



Fonte: o autor.

Na aba "*GRÁFICO E ESTATÍSTICAS*", apresenta-se o gráfico em uma interface que permite executar personalizações, como por exemplo: ampliar regiões no gráfico, mudar a posição e tamanho da legenda, mudar o tamanho dos rótulos nos eixos, e também, salvar o gráfico. Além destas personalizações para o gráfico, pode-se copiar ou salvar o resumo estatístico.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, inicialmente apresenta-se cada resultado gerado pelo programa *JAFOSSMS* (seção 3.13), juntamente com uma discussão que esclarece o que ocorreu. Por último, apresenta-se a validação do *Modelo de Pitzer* implementado e, também, a comparação do Modelo JAFOSSMS com outros modelos.

Foi escolhida uma sequência para a apresentação dos resultados e discussões. Primeiramente, dividiu-se os sistemas estudados (Tabela 4 e Tabela 5) pelo sal. Ou seja, primeiro os sistemas com NaCl e, em seguida, os com KCl. Para cada sal, foi feita a divisão em sistemas com solvente simples e com mistura água e MEG. Para o caso dos sistemas com solvente simples, primeiro apresenta-se os sistemas com água e, em seguida, os com o MEG. Para o caso de sistemas com mistura de solventes, primeiro apresenta-se o potencial químico padrão de excesso, prossegue-se com a molalidade, o logaritmo de excesso da molalidade, o coeficiente de atividade e, finalmente, o logaritmo de excesso do coeficiente de atividade. Para cada caso, nos sistemas com mistura de solventes, primeiro apresenta-se o resultado cujos pontos experimentais foram utilizados no procedimento de ajuste por regressão do potencial químico padrão de excesso, seguido por outro resultado, cujos pontos experimentais não foram utilizados neste procedimento. O primeiro é chamado de modo de *Cálculo Normal / Regressão* e o outro de modo de *Predição*.

4.1 Sistemas com NaCl

4.1.1 Sistemas com solvente simples

4.1.1.1 Sistema H₂O+NaCl

Dados de solubilidade de NaCl em água, selecionados dos sistemas estudados (Tabela 4 e Tabela 5), foram ajustados por regressão não linear, conforme descrito na subseção 3.12.5, utilizando-se a Equação 3.36. Resultando, após desprezar-se b_0 e outras simplificações, na equação:

$$b_{\text{NaCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}} = \exp(\theta_0 + \theta_1 T + \theta_2 \ln T) \quad (4.1)$$

onde $\theta_0 = \Theta_0$, $\theta_1 = \Theta_1$ e $\theta_2 = \Theta_{-2}$.

A análise estatística do ajuste por regressão não linear foi realizada com um *nível da significância* (α) de 5,0%, obtendo-se:

- desvio padrão assintótico: $s = 0,020406 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- coeficiente de determinação: $R^2 = 0,99294$;

c) coeficiente de determinação ajustado: $R_{\text{ajustado}}^2 = 0,99244$.

A Tabela 8 apresenta a *análise de variância* (ANOVA) do ajuste por regressão não linear.

Tabela 8 – ANOVA (Sistema H₂O+NaCl).

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F-valor	Pr(>F)
Regressão	3	1252,9	417,62	1002900,0	0,00000
Resíduo	28	0,011660	0,00041642		
Total	31	1252,9			
Total Corrigido	30	1,6519			

Fonte: O autor.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros obtidos, do ajuste por regressão não linear, para a Equação 4.1, juntamente com seus intervalos de confiança. O valor, para este caso, do *t de Student* crítico foi: $t\text{-crítico} = 2,0484$.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos (Sistema H₂O+NaCl).

Parâmetro	Estimativa	Erro Padrão Assintótico	<i>t</i> -valor	Pr(> <i>t</i>)	Intervalo de Confiança Assintótico 95,0%	
					Inferior	Superior
θ_0	5,1695	0,5809	8,8990	0,00000	3,9795	6,3594
θ_1	0,0033193	0,0003601	9,2172	0,00000	0,0025816	0,0040569
θ_2	-0,76200	0,12075	-6,3106	0,00000	-1,00935	-0,51466

Fonte: O autor.

A Tabela 10 apresenta a *matriz de correlação* dos parâmetros obtidos, do ajuste por regressão não linear, para a Equação 4.1.

Tabela 10 – Matriz de Correlação (Sistema H₂O+NaCl).

Parâmetro	θ_0	θ_1	θ_2
θ_0	1,00000	0,99846	-0,99995
θ_1	0,99846	1,00000	-0,99894
θ_2	-0,99995	-0,99894	1,00000

Fonte: O autor.

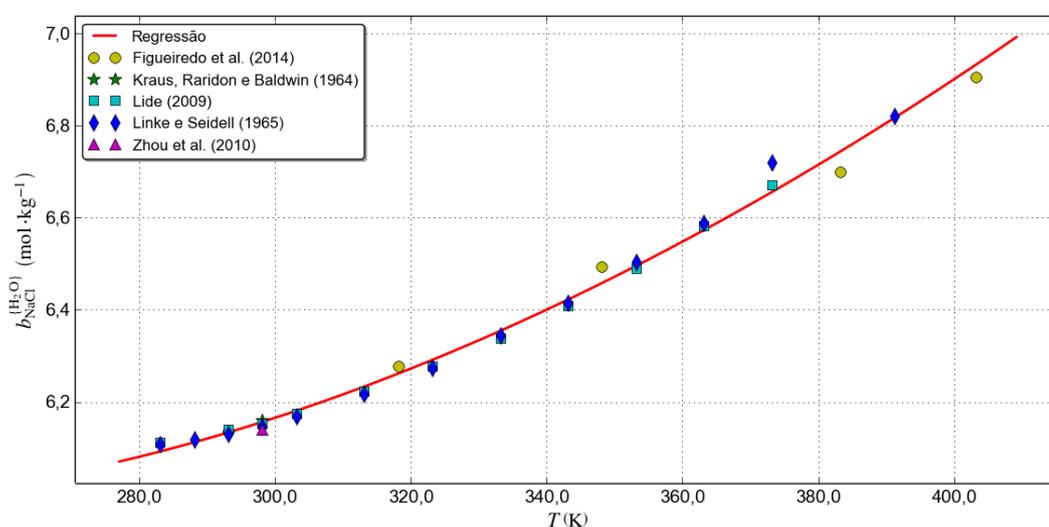
Algumas outras medidas estatísticas básicas, também foram calculadas:

- desvio absoluto médio = 0,01451 mol · kg⁻¹;
- desvio absoluto máximo = 0,06464 mol · kg⁻¹;
- desvio relativo absoluto médio = 0,23%;
- desvio relativo absoluto máximo = 0,96%.

O ajuste foi bastante satisfatório, o que é evidenciado pelo valor $R^2 = 0,99294$ para o coeficiente de determinação, pela ANOVA (Tabela 8) com $\text{Pr}(>F) = 0,00000$ e pelo desvio relativo absoluto médio = 0,23%. Todos os parâmetros obtidos (Tabela 9) contribuem significativamente para o modelo, pois, possuem baixos valores de $\text{Pr}(>|t|)$. Estes, também, apresentam significativa correlação entre si, conforme evidenciado pelos altos valores absolutos na matriz de correlação (Tabela 10).

Observa-se, na Figura 32, que a molalidade do NaCl aumenta com a temperatura, de forma ligeiramente acima da linear, em toda a faixa de temperatura correlacionada. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno da curva, confirmando um bom ajuste.

Figura 32 – Molalidade do NaCl em H₂O em função da Temperatura.



Fonte: O autor.

4.1.1.2 Sistema MEG+NaCl

Dados de solubilidade de NaCl em MEG, selecionados dos sistemas estudados (Tabela 4 e Tabela 5), foram ajustados por regressão não linear, conforme descrito na subseção 3.12.5, utilizando-se a Equação 3.36. Resultando, após desprezar-se b_0 e outras simplificações, na equação:

$$b_{\text{NaCl}}^{\{\text{MEG}\}} = \exp(\theta_0 + \theta_1 T) \quad (4.2)$$

onde $\theta_0 = \Theta_0$ e $\theta_1 = \Theta_1$.

A análise estatística do ajuste por regressão não linear foi realizada com um nível da significância (α) de 5,0%, obtendo-se:

- desvio padrão assintótico: $s = 0,010445 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- coeficiente de determinação: $R^2 = 0,93533$;
- coeficiente de determinação ajustado: $R_{\text{ajustado}}^2 = 0,92455$.

A [Tabela 11](#) apresenta a ANOVA do ajuste por regressão não linear.

Tabela 11 – ANOVA (Sistema MEG+NaCl).

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F-valor	Pr(>F)
Regressão	2	11,364	5,682	52079,0	0,00002
Resíduo	6	0,00065462	0,00010910		
Total	8	11,365			
Total Corrigido	7	0,010122			

Fonte: O autor.

A [Tabela 12](#) apresenta os parâmetros obtidos, do ajuste por regressão não linear, para a [Equação 4.2](#), juntamente com seus intervalos de confiança. O valor, para este caso, do *t de Student* crítico foi: t -crítico = 2,4469.

Tabela 12 – Parâmetros obtidos (Sistema MEG+NaCl).

Parâmetro	Estimativa	Erro Padrão Assintótico	t -valor	Pr(> t)	Intervalo de Confiança Assintótico 95,0%	
					Inferior	Superior
θ_0	0,41306	0,02593	15,9327	0,00000	0,34963	0,47650
θ_1	-0,00072237	0,00007854	-9,1973	0,00009	-0,00091455	-0,00053019

Fonte: O autor.

A [Tabela 13](#) apresenta a *matriz de correlação* dos parâmetros obtidos, do ajuste por regressão não linear, para a [Equação 4.2](#).

Tabela 13 – Matriz de Correlação (Sistema MEG+NaCl).

Parâmetro	θ_0	θ_1
θ_0	1,00000	-0,99283
θ_1	-0,99283	1,00000

Fonte: O autor.

Algumas outras medidas estatísticas básicas foram calculadas:

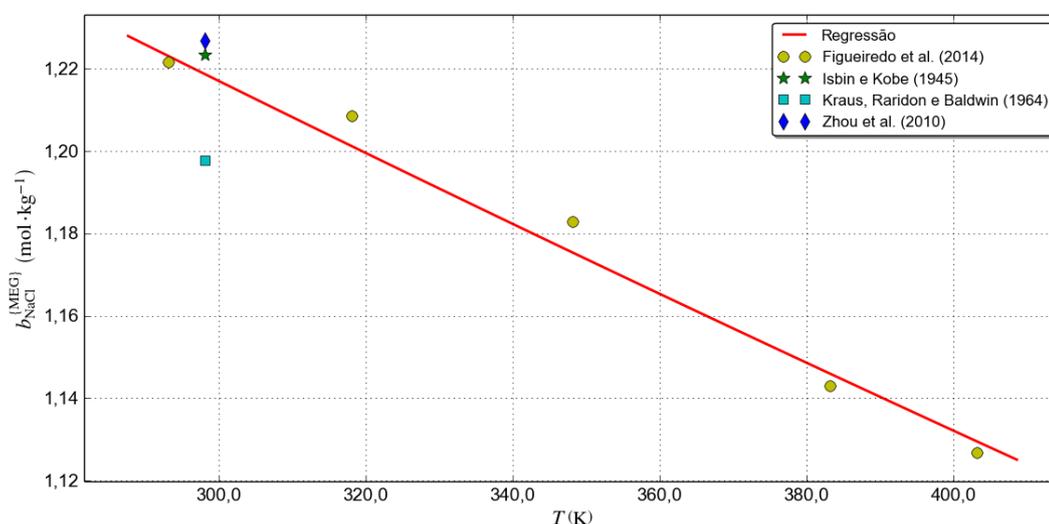
- desvio absoluto médio = 0,00699 mol · kg⁻¹;
- desvio absoluto máximo = 0,02083 mol · kg⁻¹;
- desvio relativo absoluto médio = 0,58%;
- desvio relativo absoluto máximo = 1,74%.

O ajuste foi bastante satisfatório, o que é evidenciado pelo valor $R^2 = 0,93533$ para o coeficiente de determinação, pela ANOVA ([Tabela 8](#)) com Pr(>F) = 0,00002 e

pelo desvio relativo absoluto médio = 0,58%. Todos os parâmetros obtidos (Tabela 12) contribuem significativamente para o modelo, pois, possuem baixos valores de $\text{Pr}(>|t|)$. Estes, também, apresentam significante correlação entre si, conforme evidenciado pelos altos valores absolutos na matriz de correlação (Tabela 13).

Observa-se, na Figura 33, que a molalidade do NaCl diminui com a temperatura, de forma quase linear, em toda a faixa de temperatura correlacionada. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno da curva, confirmando um bom ajuste. O ponto experimental de Kraus, Raridon e Baldwin (1964), próximo a 300K, embora sendo o mais deslocado da curva ajustada, apresenta um desvio absoluto, relativo a molalidade, muito pequeno.

Figura 33 – Molalidade do NaCl em MEG em função da Temperatura.



Fonte: O autor.

4.1.2 Sistema com mistura água e MEG (H₂O+MEG+NaCl)

4.1.2.1 Potencial químico padrão de excesso do NaCl na mistura água e MEG (Regressão)

Dados de solubilidade de NaCl em água e MEG, selecionados dos sistemas estudados (Tabela 4 e Tabela 5), foram ajustados por regressão não linear, conforme descrito na subseção 3.12.6, utilizando-se a Equação 3.37. Resultando, após desprezar-se b_0 e outras simplificações, na equação:

$$\frac{[\mu_{NaCl}^{0\{H_2O+MEG\}}]^E}{\nu RT} = x_{MEG}^{\{H_2O+MEG\}} \left(1 - x_{MEG}^{\{H_2O+MEG\}}\right) \left[\theta_0 + \theta_1 T + (\theta_2 + \theta_3 T) x_{MEG}^{\{H_2O+MEG\}} + (\theta_4 + \theta_5 T) x_{MEG}^{\{H_2O+MEG\}^2} \right] \quad (4.3)$$

onde $\theta_0 = \Theta_{0,0}$, $\theta_1 = \Theta_{0,1}$, $\theta_2 = \Theta_{1,0}$, $\theta_3 = \Theta_{1,1}$, $\theta_4 = \Theta_{2,0}$ e $\theta_5 = \Theta_{2,1}$.

A análise estatística do ajuste por regressão não linear foi realizada com um *nível da significância* (α) de 5,0%, obtendo-se:

- a) desvio padrão assintótico: $s = 0,012440$;
- b) coeficiente de determinação: $R^2 = 0,99930$;
- c) coeficiente de determinação ajustado: $R_{\text{ajustado}}^2 = 0,99926$.

A Tabela 14 apresenta a ANOVA do ajuste por regressão não linear.

Tabela 14 – ANOVA (Sistema H₂O+MEG+NaCl).

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F-valor	Pr(>F)
Regressão	6	45,517	7,5862	49024,0	0,00000
Resíduo	101	0,015629	0,00041642		
Total	107	45,533			
Total Corrigido	106	22,215			

Fonte: O autor.

A Tabela 15 apresenta os parâmetros obtidos, do ajuste por regressão não linear, para a Equação 4.3, juntamente com seus intervalos de confiança. O valor, para este caso, do *t de Student* crítico foi: t -crítico = 1,9837.

Tabela 15 – Parâmetros obtidos (Sistema H₂O+MEG+NaCl).

Parâmetro	Estimativa	Erro Padrão Assintótico	t -valor	Pr(> t)	Intervalo de Confiança Assintótico 95,0%	
					Inferior	Superior
θ_0	8,0858	0,3384	23,8961	0,00000	7,4145	8,7570
θ_1	-0,0078341	0,0009962	-7,8643	0,00000	-0,0098103	-0,0058580
θ_2	-17,963	1,590	-11,2954	0,00000	-21,117	-14,808
θ_3	0,037503	0,004678	8,0161	0,00000	0,028222	0,046784
θ_4	13,113	1,675	7,8306	0,00000	9,791	16,435
θ_5	-0,016159	0,004914	-3,2883	0,00139	-0,025907	-0,006411

Fonte: O autor.

A Tabela 16 apresenta a *matriz de correlação* dos parâmetros obtidos, do ajuste por regressão não linear, para a Equação 4.3.

Tabela 16 – Matriz de Correlação (Sistema H₂O+MEG+NaCl).

Parâmetro	θ_0	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
θ_0	1,00000	-0,99248	-0,93807	0,93154	0,85049	-0,84601
θ_1	-0,99248	1,00000	0,93090	-0,93849	-0,84326	0,85156
θ_2	-0,93807	0,93090	1,00000	-0,99249	-0,97273	0,96676
θ_3	0,93154	-0,93849	-0,99249	1,00000	0,96428	-0,97289
θ_4	0,85049	-0,84326	-0,97273	0,96428	1,00000	-0,99252
θ_5	-0,84601	0,85156	0,96676	-0,97289	-0,99252	1,00000

Fonte: O autor.

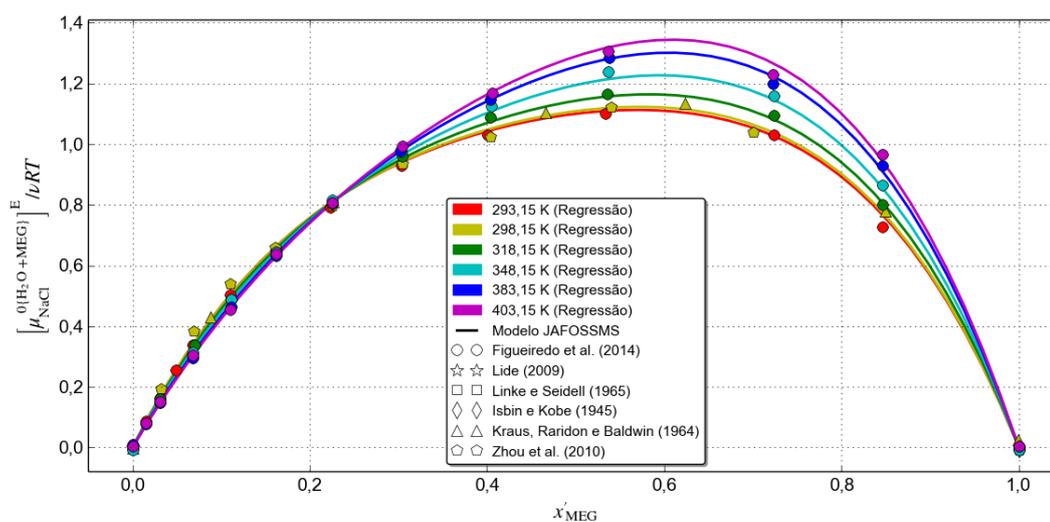
Algumas outras medidas estatísticas básicas foram calculadas:

- desvio absoluto médio = 0,00834;
- desvio absoluto máximo = 0,04081;
- desvio relativo absoluto médio¹ = 2,96%;
- desvio relativo absoluto máximo¹ = 72,20%.

O ajuste foi bastante satisfatório, o que é evidenciado pelo valor $R^2 = 0,99930$ para o coeficiente de determinação, pela ANOVA (Tabela 14) com $\text{Pr}(>F) = 0,00000$ e pelo desvio relativo absoluto médio = 2,96%. O ponto experimental com desvio relativo absoluto máximo = 72,20% não foi considerado ruim devido ao seu baixo desvio absoluto (0,01944). Todos os parâmetros obtidos (Tabela 15) contribuem significativamente para o modelo, pois, possuem baixos valores de $\text{Pr}(>|t|)$. Estes, também, apresentam significante correlação entre si, conforme evidenciado pelos altos valores absolutos na matriz de correlação (Tabela 16).

Observa-se, na Figura 34, que o potencial químico padrão de excesso do NaCl na mistura água e MEG, nas diversas isotermas, cresce desde zero até um valor máximo correspondente a fração molar de MEG livre de solvente próximo a 0,6 e, depois, decresce até o valor zero. Nota-se, também, que as isotermas se cruzam no valor aproximado de 0,2 para a fração molar de MEG livre de solvente. Para valores menores que este, o potencial químico padrão de excesso do NaCl na mistura água e MEG diminui com o aumento da temperatura e, para a faixa restante da fração molar de MEG livre de solvente, tem um comportamento inverso. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando o bom ajuste.

Figura 34 – Potencial químico padrão de excesso do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Regressão)².



Fonte: O autor.

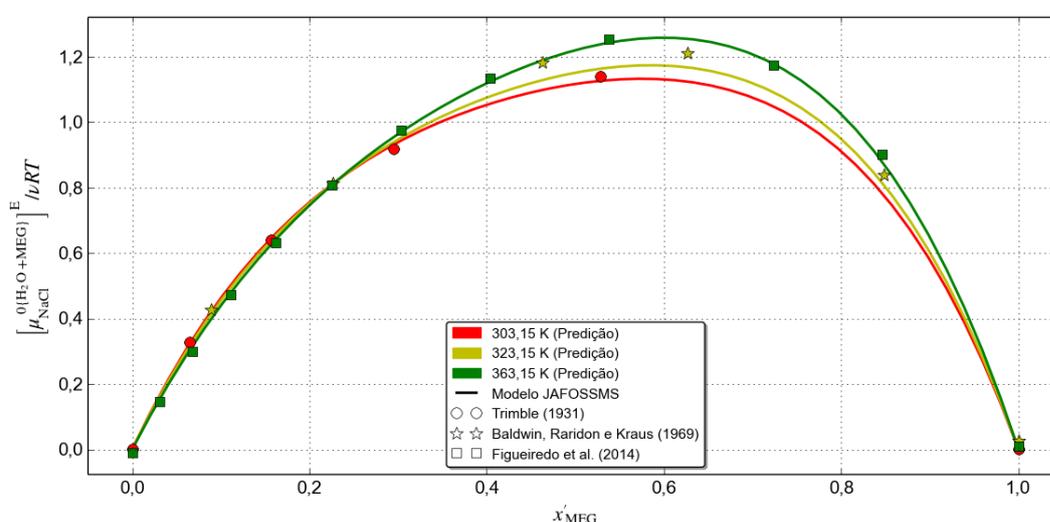
¹ Foram desconsiderados 38 pontos experimentais.

² Isotermas com menos de 3 pontos experimentais foram omitidas.

4.1.2.2 Potencial químico padrão de excesso do NaCl na mistura água e MEG (Predição)

A Figura 35 representa as isotermas do potencial químico padrão de excesso do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição). Nela, as regiões de crescimento e decrescimento correspondem, aproximadamente, as observadas na Figura 34. Nota-se, também, o fenômeno de inversão em torno do mesmo valor citado na Figura 34, ou seja, no valor aproximado de 0,2 para a fração molar de MEG livre de solvente. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando a boa predição.

Figura 35 – Potencial químico padrão de excesso do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição).



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores estimados e pontos experimentais, foram geradas:

- desvio absoluto médio = 0,01359;
- desvio absoluto máximo = 0,05278;
- desvio relativo absoluto médio³ = 2,05
- desvio relativo absoluto máximo³ = 5,17

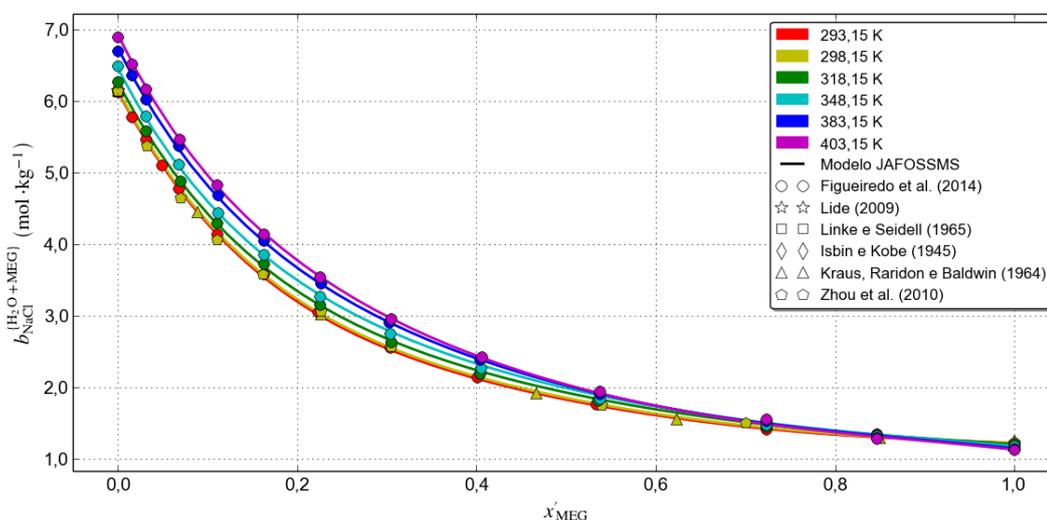
Os valores do desvio absoluto médio = 0,01359 e do desvio relativo absoluto médio = 2,05% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que a estimativa para o potencial químico padrão de excesso do NaCl na mistura água e MEG previu, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

³ Foram desconsiderados 5 pontos experimentais.

4.1.2.3 Molalidade do NaCl na mistura água e MEG

Observa-se, na Figura 36, que a molalidade do NaCl na mistura água e MEG, nas diversas isotermas, diminui, a razão inferior que a linear, com o aumento da fração molar de MEG livre de solvente em toda a faixa desta. Nota-se, também, que as isotermas se cruzam no valor aproximado de 0,8 para a fração molar de MEG livre de solvente. Para valores menores que este, a molalidade do NaCl na mistura água e MEG aumenta com o aumento da temperatura e, para a faixa restante da fração molar de MEG livre de solvente, tem um comportamento inverso. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando o bom cálculo.

Figura 36 – Molalidade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl.



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores calculados e pontos experimentais, foram geradas:

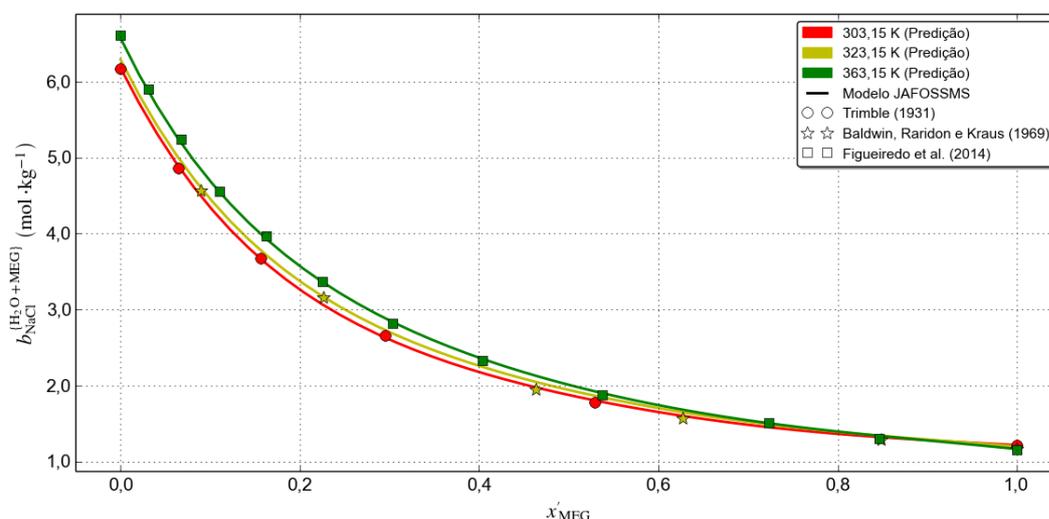
- desvio absoluto médio = $0,02186 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- desvio absoluto máximo = $0,12584 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- desvio relativo absoluto médio = $0,83\%$;
- desvio relativo absoluto máximo = $4,27\%$.

Os valores do desvio absoluto médio = $0,02186 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ e do valor do desvio relativo absoluto médio = $0,83\%$ indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que os valores calculados para a molalidade do NaCl na mistura água e MEG representaram, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

4.1.2.4 Molalidade do NaCl na mistura água e MEG (Predição)

A Figura 37 representa as isotermas da molalidade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição). Nela, a forma como ocorre o decrescimento da molalidade do NaCl na mistura água e MEG corresponde, aproximadamente, a observada na Figura 36. Nota-se, também, o fenômeno de inversão em torno do mesmo valor citado na Figura 36, ou seja, no valor aproximado de 0,8 para a fração molar de MEG livre de solvente. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando a boa predição.

Figura 37 – Molalidade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição).



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores estimados e pontos experimentais, foram geradas:

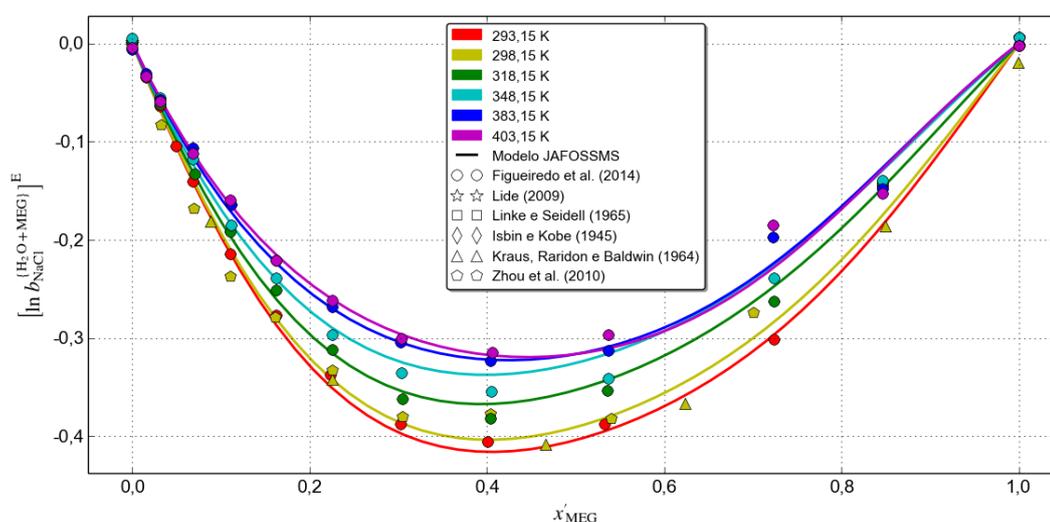
- desvio absoluto médio = $0,02791 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- desvio absoluto máximo = $0,10249 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- desvio relativo absoluto médio = $1,26\%$;
- desvio relativo absoluto máximo = $5,27\%$.

Os valores do desvio absoluto médio = $0,02791 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ e do desvio relativo absoluto médio = $1,26\%$ indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que a estimativa para a molalidade do NaCl na mistura água e MEG previu, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

4.1.2.5 Logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG

Observa-se, na Figura 38, que o logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG, nas diversas isotermas, decresce desde zero até um valor mínimo correspondente a fração molar de MEG livre de solvente próximo a 0,4 e, depois, cresce até o valor zero. Nota-se, também, que o logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG, para cada fração molar de MEG livre de solvente, aumenta com o aumento da temperatura. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando o bom cálculo.

Figura 38 – Logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl.



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores calculados e pontos experimentais, foram geradas:

- desvio absoluto médio = 0,00834;
- desvio absoluto máximo = 0,04363;
- desvio relativo absoluto médio⁴ = 6,35%;
- desvio relativo absoluto máximo⁴ = 93,65%.

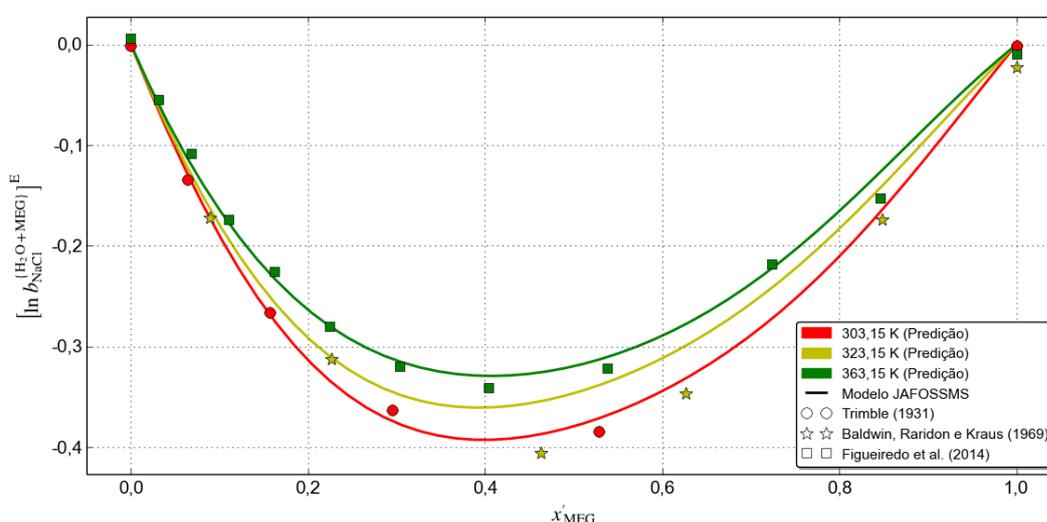
Os valores do desvio absoluto médio = 0,00834 e do desvio relativo absoluto médio = 6,35% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. O ponto experimental com desvio relativo absoluto máximo = 93,65% não foi considerado ruim devido ao seu baixo desvio absoluto (0,01771). Sendo assim, foi considerado que os valores calculados para o logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG representaram, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

⁴ Foram desconsiderados 18 pontos experimentais.

4.1.2.6 Logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG (Predição)

A Figura 39 representa as isotermas do logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição). Nela, as regiões de decrescimento e crescimento correspondem, aproximadamente, as observadas na Figura 38. Nota-se, como na Figura 38, que o logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG, para cada fração molar de MEG livre de solvente, aumenta com o aumento da temperatura. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando a boa predição.

Figura 39 – Logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição).



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores estimados e pontos experimentais, foram geradas:

- desvio absoluto médio = 0,01240;
- desvio absoluto máximo = 0,05138;
- desvio relativo absoluto médio⁵ = 5,98%;
- desvio relativo absoluto máximo⁵ = 19,23%.

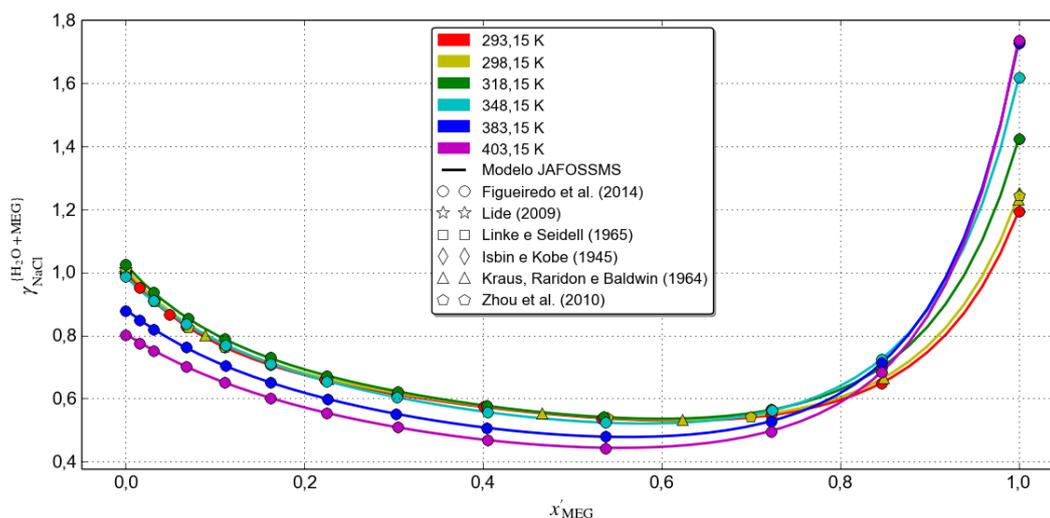
Os valores do desvio absoluto médio = 0,01240 e do desvio relativo absoluto médio = 5,98% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. O ponto experimental com desvio relativo absoluto máximo = 19,23% não foi considerado ruim devido ao seu baixo desvio absoluto (0,03351). Sendo assim, foi considerado que a estimativa para o logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG previu, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

⁵ Foram desconsiderados 5 pontos experimentais.

4.1.2.7 Coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG

Observa-se, na Figura 40, que o coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG, nas diversas isotermas, diminui da faixa de 0,8-1,0 até um valor mínimo correspondente a fração molar de MEG livre de solvente próximo a 0,6 e, depois, cresce até a faixa de 1,2-1,7. Nota-se, também, que as isotermas se cruzam no valor aproximado de 0,8 para a fração molar de MEG livre de solvente. Para valores menores que este, o coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG diminui com o aumento da temperatura e, para a faixa restante da fração molar de MEG livre de solvente, tem um comportamento inverso. Logo, os maiores afastamentos da idealidade ocorrem no mínimo antes da inversão e em MEG puro. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando o bom cálculo.

Figura 40 – Coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl.



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores calculados e pontos experimentais, foram geradas:

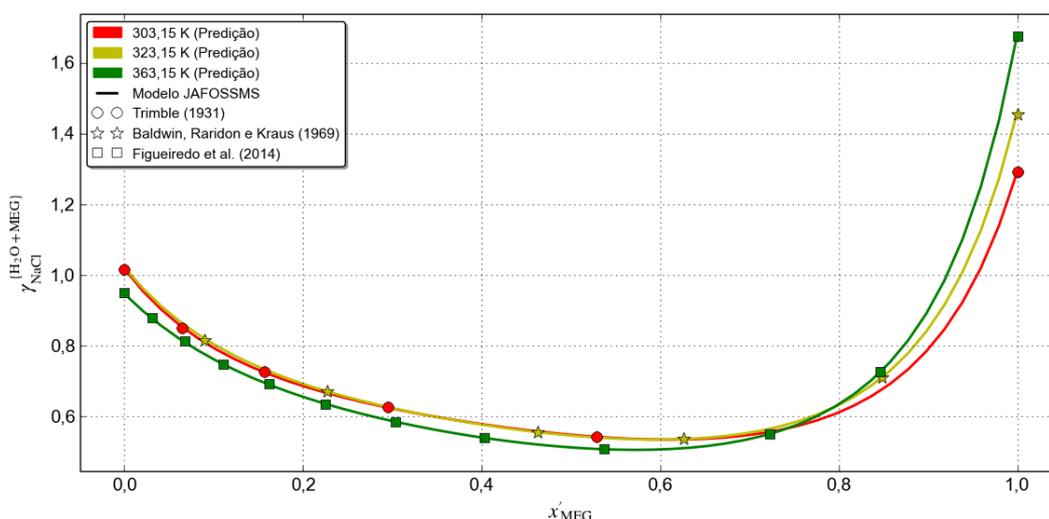
- desvio absoluto médio = 0,00125;
- desvio absoluto máximo = 0,01173;
- desvio relativo absoluto médio = 0,16%;
- desvio relativo absoluto máximo = 1,42%.

Os valores do desvio absoluto médio = 0,00125 e do desvio relativo absoluto médio = 0,16% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que os valores calculados para o coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG representaram, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

4.1.2.8 Coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG (Predição)

A Figura 41 representa as isotermas do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição). Nela, as regiões de decrescimento e crescimento correspondem, aproximadamente, as observadas na Figura 40. Nota-se, também, o fenômeno de inversão em torno do mesmo valor citado na Figura 40, ou seja, no valor aproximado de 0,8 para a fração molar de MEG livre de solvente. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando a boa predição.

Figura 41 – Coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição).



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores estimados e pontos experimentais, foram geradas:

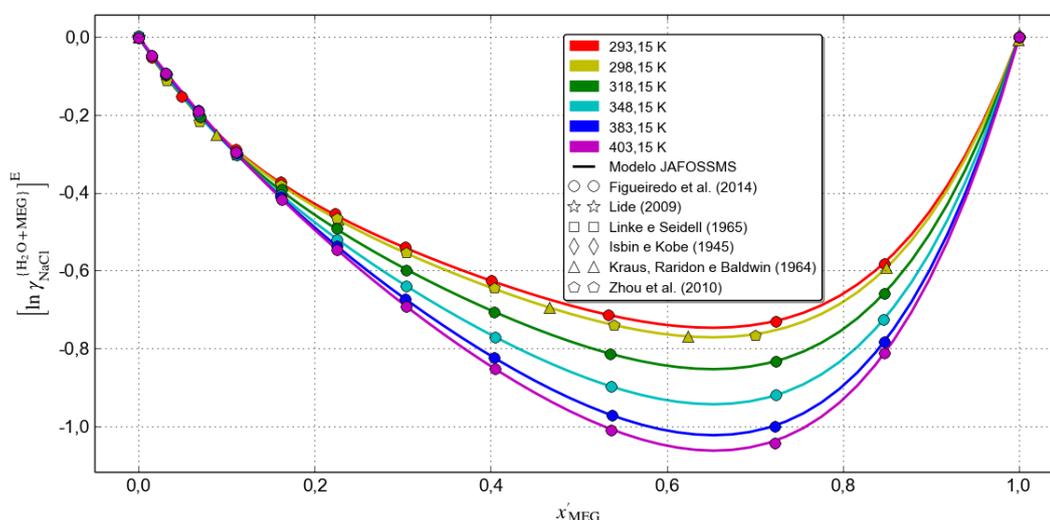
- desvio absoluto médio = 0,00140;
- desvio absoluto máximo = 0,00520;
- desvio relativo absoluto médio = 0,16%;
- desvio relativo absoluto máximo = 0,48%.

Os valores do desvio absoluto médio = 0,00140 e do desvio relativo absoluto médio = 0,16% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que a estimativa para o coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG previu, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

4.1.2.9 Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG

Observa-se, na Figura 42, que o logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG, nas diversas isotermas, decresce desde zero até um valor mínimo correspondente a fração molar de MEG livre de solvente próximo a 0,65 e, depois, cresce até o valor zero. Nota-se, também, que as isotermas se cruzam no valor aproximado de 0,1 para a fração molar de MEG livre de solvente. Para valores menores que este, o logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG aumenta com o aumento da temperatura e, para a faixa restante da fração molar de MEG livre de solvente, tem um comportamento inverso. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando o bom cálculo.

Figura 42 – Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl.



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores calculados e pontos experimentais, foram geradas:

- desvio absoluto médio = 0,00159;
- desvio absoluto máximo = 0,01413;
- desvio relativo absoluto médio⁶ = 1,08%;
- desvio relativo absoluto máximo⁶ = 21,51%.

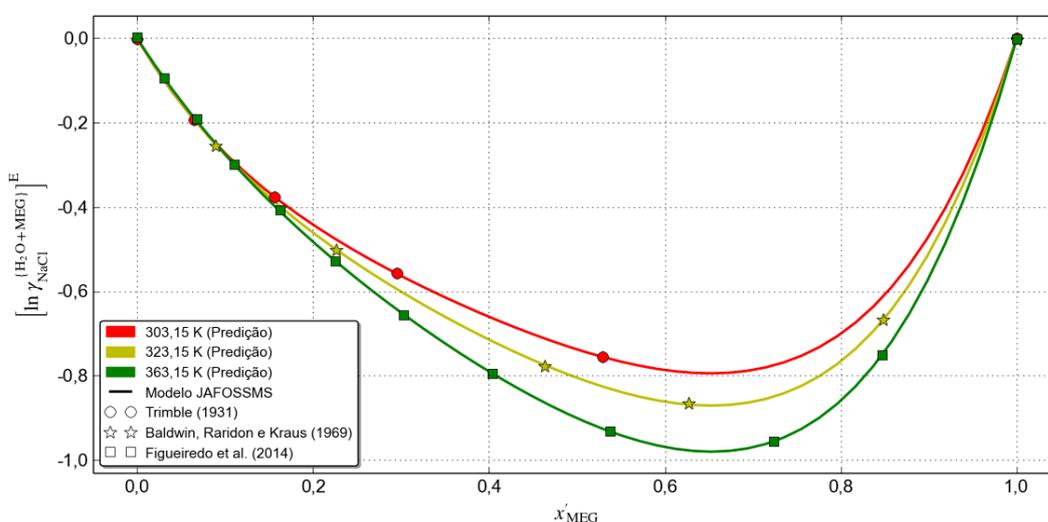
Os valores do desvio absoluto médio = 0,00159 e do desvio relativo absoluto médio = 1,08% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. O ponto experimental com desvio relativo absoluto máximo = 21,51% não foi considerado ruim devido ao seu baixo desvio absoluto (0,00172). Sendo assim, foi considerado que os valores calculados para a molalidade do NaCl na mistura água e MEG representaram, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

⁶ Foram desconsiderados 18 pontos experimentais.

4.1.2.10 Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG (Predição)

A Figura 43 representa as isotermas do logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição). Nela, as regiões de decrescimento e crescimento correspondem, aproximadamente, as observadas na Figura 42. Nota-se, também, o fenômeno de inversão em torno do mesmo valor citado na Figura 42, ou seja, no valor aproximado de 0,1 para a fração molar de MEG livre de solvente. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando a boa predição.

Figura 43 – Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de NaCl (Predição).



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores estimados e pontos experimentais, foram geradas:

- desvio absoluto médio = 0,00160;
- desvio absoluto máximo = 0,00482;
- desvio relativo absoluto médio⁷ = 0,57%;
- desvio relativo absoluto máximo⁷ = 2,82%.

Os valores do desvio absoluto médio = 0,00160 e do desvio relativo absoluto médio = 0,57% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que a estimativa para o logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do NaCl na mistura água e MEG previu, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

⁷ Foram desconsiderados 5 pontos experimentais.

4.2 Sistemas com KCl

4.2.1 Sistemas com solvente simples

4.2.1.1 Sistema H₂O+KCl

Dados de solubilidade de KCl em água, selecionados dos sistemas estudados (Tabela 4 e Tabela 5), foram ajustados por regressão não linear, conforme descrito na subseção 3.12.5, utilizando-se a Equação 3.36. Resultando, após desprezar-se b_0 e outras simplificações, na equação:

$$b_{\text{KCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}} = \exp(\theta_0 + \theta_1 T + \theta_2 \ln T) \quad (4.4)$$

onde $\theta_0 = \Theta_0$, $\theta_1 = \Theta_1$ e $\theta_2 = \Theta_{-2}$.

A análise estatística do ajuste por regressão não linear foi realizada com um nível da significância (α) de 5,0%, obtendo-se:

- desvio padrão assintótico: $s = 0,025689 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- coeficiente de determinação: $R^2 = 0,99933$;
- coeficiente de determinação ajustado: $R_{\text{ajustado}}^2 = 0,99927$.

A Tabela 17 apresenta a análise de variância (ANOVA) do ajuste por regressão não linear.

Tabela 17 – ANOVA (Sistema H₂O+KCl).

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F-valor	Pr(>F)
Regressão	3	759,88	253,29	383820,0	0,00000
Resíduo	22	0,014518	0,00065993		
Total	25	759,89			
Total Corrigido	24	21,661			

Fonte: O autor.

A Tabela 18 apresenta os parâmetros obtidos, do ajuste por regressão não linear, para a Equação 4.4, juntamente com seus intervalos de confiança. O valor, para este caso, do t de Student crítico foi: t -crítico = 2,0739.

Tabela 18 – Parâmetros obtidos (Sistema H₂O+KCl).

Parâmetro	Estimativa	Erro Padrão Assintótico	t -valor	Pr(> t)	Intervalo de Confiança Assintótico 95,0%	
					Inferior	Superior
θ_0	-28,334	1,474	-19,2259	0,00000	-31,391	-25,278
θ_1	-0,011414	0,000943	-12,1105	0,00000	-0,013369	-0,009460
θ_2	5,8452	0,3079	18,9840	0,00000	5,2066	6,4837

Fonte: O autor.

A Tabela 19 apresenta a *matriz de correlação* dos parâmetros obtidos, do ajuste por regressão não linear, para a Equação 4.4.

Tabela 19 – Matriz de Correlação (Sistema H₂O+KCl).

Parâmetro	θ_0	θ_1	θ_2
θ_0	1,00000	0,99899	-0,99997
θ_1	0,99899	1,00000	-0,99931
θ_2	-0,99997	-0,99931	1,00000

Fonte: O autor.

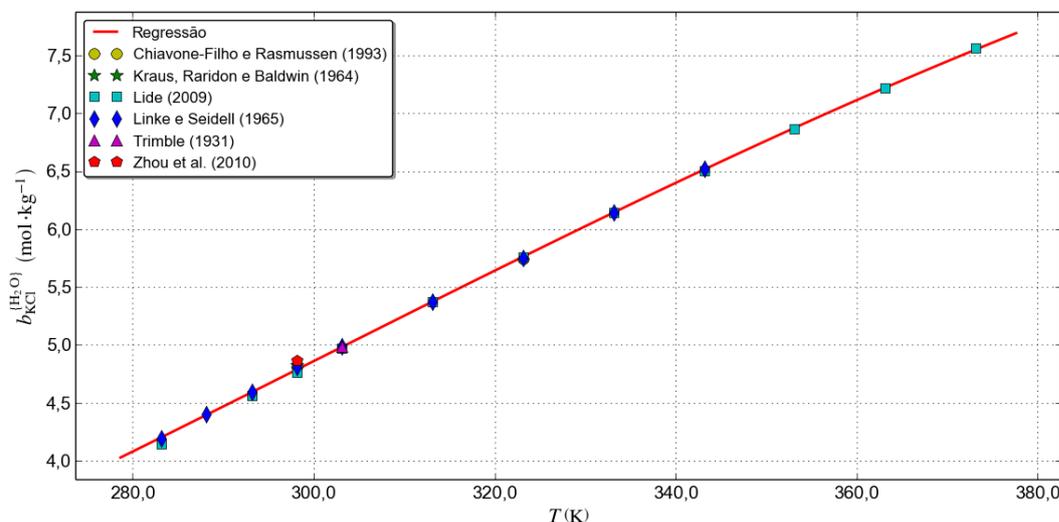
Algumas outras medidas estatísticas básicas foram calculadas:

- Desvio Absoluto Médio = 0,01535 mol · kg⁻¹
- Desvio Absoluto Máximo = 0,07874 mol · kg⁻¹
- Desvio Relativo Absoluto Médio = 0,31%
- Desvio Relativo Absoluto Máximo = 1,62%

O ajuste foi bastante satisfatório, o que é evidenciado pelo valor $R^2 = 0,99933$ para o coeficiente de determinação, pela ANOVA (Tabela 17) com $\text{Pr}(>F) = 0,00000$ e pelo desvio relativo absoluto médio = 0,31%. Todos os parâmetros obtidos (Tabela 18) contribuem significativamente para o modelo, pois, possuem baixos valores de $\text{Pr}(>|t|)$. Estes, também, apresentam significante correlação entre si, conforme evidenciado pelos altos valores absolutos na matriz de correlação (Tabela 19).

Observa-se, na Figura 44, que a molalidade do KCl aumenta com a temperatura, de forma quase linear, em toda a faixa de temperatura correlacionada. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno da curva, confirmando um bom ajuste.

Figura 44 – Molalidade do KCl em H₂O em função da Temperatura.



Fonte: O autor.

4.2.1.2 Sistema MEG+KCl

Dados de solubilidade de KCl em MEG, selecionados dos sistemas estudados (Tabela 4 e Tabela 5), foram ajustados por regressão não linear, conforme descrito na subseção 3.12.5, utilizando-se a Equação 3.36. Resultando, após desprezar-se b_0 e outras simplificações, na equação:

$$b_{\text{KCl}}^{\{\text{MEG}\}} = \exp(\theta_0 + \theta_1 T) \quad (4.5)$$

onde $\theta_0 = \Theta_0$ e $\theta_1 = \Theta_1$.

A análise estatística do ajuste por regressão não linear foi realizada com um nível da significância (α) de 5,0%, obtendo-se:

- desvio padrão assintótico: $s = 0,021080 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- coeficiente de determinação: $R^2 = 0,94418$;
- coeficiente de determinação ajustado: $R_{\text{ajustado}}^2 = 0,93301$.

A Tabela 20 apresenta a análise de variância (ANOVA) do ajuste por regressão não linear.

Tabela 20 – ANOVA (Sistema MEG+KCl).

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F-valor	Pr(>F)
Regressão	2	4,0137	2,0069	4516,2	0,00022
Resíduo	5	0,0022219	0,00044437		
Total	7	4,0160			
Total Corrigido	6	0,039801			

Fonte: O autor.

A Tabela 21 apresenta os parâmetros obtidos, do ajuste por regressão não linear, para a Equação 4.5, juntamente com seus intervalos de confiança. O valor, para este caso, do t de Student crítico foi: $t\text{-crítico} = 2,5706$.

Tabela 21 – Parâmetros obtidos (Sistema MEG+KCl).

Parâmetro	Estimativa	Erro Padrão Assintótico	t -valor	Pr(> t)	Intervalo de Confiança Assintótico 95,0%	
					Inferior	Superior
θ_0	-1,8722	0,1658	-11,2902	0,00010	-2,2985	-1,4459
θ_1	0,0051201	0,0005283	9,6914	0,00020	0,0037620	0,0064781

Fonte: O autor.

A [Tabela 22](#) apresenta a *matriz de correlação* dos parâmetros obtidos, do ajuste por regressão não linear, para a [Equação 4.5](#).

Tabela 22 – Matriz de Correlação
(Sistema MEG+KCl).

Parâmetro	θ_0	θ_1
θ_0	1,00000	-0,99798
θ_1	-0,99798	1,00000

Fonte: O autor.

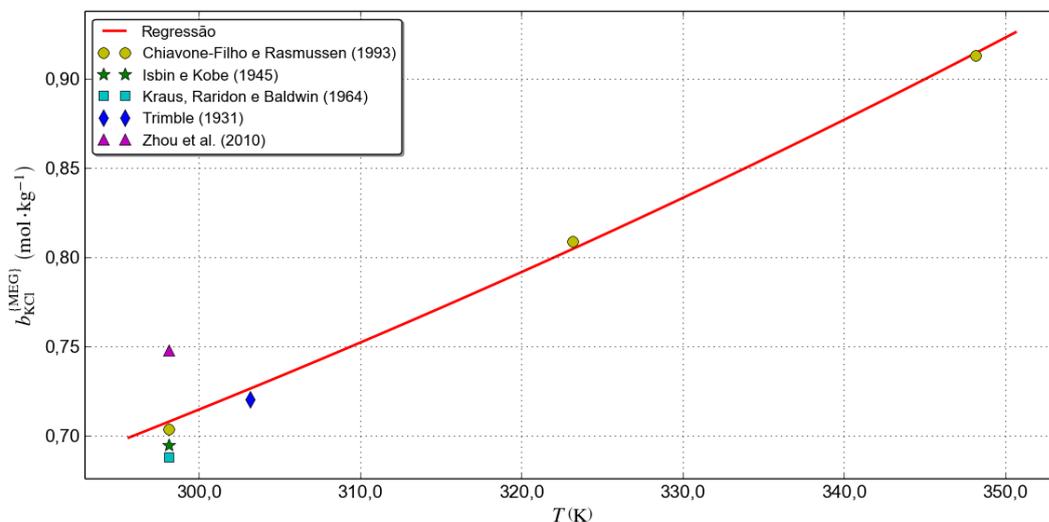
Algumas outras medidas estatísticas básicas foram calculadas:

- Desvio Absoluto Médio = $0,01262 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Desvio Absoluto Máximo = $0,03993 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Desvio Relativo Absoluto Médio = 1,74%
- Desvio Relativo Absoluto Máximo = 5,34%

O ajuste foi satisfatório, o que é evidenciado pelo valor $R^2 = 0,944175$ para o coeficiente de determinação, pela ANOVA ([Tabela 20](#)) com $\text{Pr}(>F) = 0,00022$ e pelo desvio relativo absoluto médio = 1,74%. Todos os parâmetros obtidos ([Tabela 21](#)) contribuem significativamente para o modelo, pois, possuem baixos valores de $\text{Pr}(>|t|)$. Estes, também, apresentam significante correlação entre si, conforme evidenciado pelos altos valores absolutos na matriz de correlação ([Tabela 22](#)).

Observa-se, na [Figura 45](#), que a molalidade do KCl aumenta com a temperatura, de forma quase linear, em toda a faixa de temperatura correlacionada. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno da curva, confirmando um bom ajuste.

Figura 45 – Molalidade do KCl em MEG em função da Temperatura.



Fonte: O autor.

4.2.2 Sistema com mistura água e MEG (H₂O+MEG+KCl)

4.2.2.1 Potencial químico padrão de excesso do KCl na mistura água e MEG (Regressão)

Dados de solubilidade de KCl em água e MEG, selecionados dos sistemas estudados (Tabela 4 e Tabela 5), foram ajustados por regressão não linear, conforme descrito na subseção 3.12.6, utilizando-se a Equação 3.37. Resultando, após desprezar-se b_0 e outras simplificações, na equação:

$$\frac{[\mu_{\text{KCl}}^{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}}]^E}{\nu RT} = x_{\text{MEG}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}} \left(1 - x_{\text{MEG}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}}\right) \left[\theta_0 + \theta_1 T + (\theta_2 + \theta_3 T) x_{\text{MEG}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}} + (\theta_4 + \theta_5 T) x_{\text{MEG}}^{\{\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}\}^2} \right] \quad (4.6)$$

onde $\theta_0 = \Theta_{0,0}$, $\theta_1 = \Theta_{0,1}$, $\theta_2 = \Theta_{1,0}$, $\theta_3 = \Theta_{1,1}$, $\theta_4 = \Theta_{2,0}$ e $\theta_5 = \Theta_{2,1}$.

A análise estatística do ajuste por regressão não linear foi realizada com um nível da significância (α) de 5,0%, obtendo-se:

- desvio padrão assintótico: $s = 0,021573$;
- coeficiente de determinação: $R^2 = 0,99703$;
- coeficiente de determinação ajustado: $R_{\text{ajustado}}^2 = 0,99676$.

A Tabela 23 apresenta a análise de variância (ANOVA) do ajuste por regressão não linear.

Tabela 23 – ANOVA (Sistema H₂O+MEG+KCl).

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F-valor	Pr(>F)
Regressão	6	14,219	2,3699	5092,2	0,00000
Resíduo	54	0,025131	0,00046539		
Total	60	14,244			
Total Corrigido	59	8,4706			

Fonte: O autor.

A Tabela 24 apresenta os parâmetros obtidos, do ajuste por regressão não linear, para a Equação 4.6, juntamente com seus intervalos de confiança. O valor, para este caso,

Tabela 24 – Parâmetros obtidos (Sistema H₂O+MEG+KCl).

Parâmetro	Estimativa	Erro Padrão Assintótico	t -valor	Pr(> t)	Intervalo de Confiança Assintótico 95,0%	
					Inferior	Superior
θ_0	1,4330	3,6517	0,3924	0,69629	-5,8882	8,7543
θ_1	0,010232	0,012044	0,8495	0,39934	-0,013915	0,034378
θ_2	-20,276	16,940	-1,1969	0,23658	-54,239	13,688
θ_3	0,050807	0,055854	0,9096	0,36705	-0,061173	0,162788
θ_4	12,410	17,368	0,7145	0,47797	-22,411	47,231
θ_5	-0,018566	0,057203	-0,3246	0,74676	-0,133251	0,096119

Fonte: O autor.

do *t de Student* crítico foi: $t\text{-crítico} = 2,0049$.

A Tabela 25 apresenta a *matriz de correlação* dos parâmetros obtidos, do ajuste por regressão não linear, para a Equação 4.6.

Tabela 25 – Matriz de Correlação (Sistema H₂O+MEG+KCl).

Parâmetro	θ_0	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
θ_0	1,00000	-0,99955	-0,94216	0,94194	0,86660	-0,86704
θ_1	-0,99955	1,00000	0,94163	-0,94227	-0,86583	0,86707
θ_2	-0,94216	0,94163	1,00000	-0,99954	-0,97823	0,97836
θ_3	0,94194	-0,94227	-0,99954	1,00000	0,97731	-0,97838
θ_4	0,86660	-0,86583	-0,97823	0,97731	1,00000	-0,99950
θ_5	-0,86704	0,86707	0,97836	-0,97838	-0,99950	1,00000

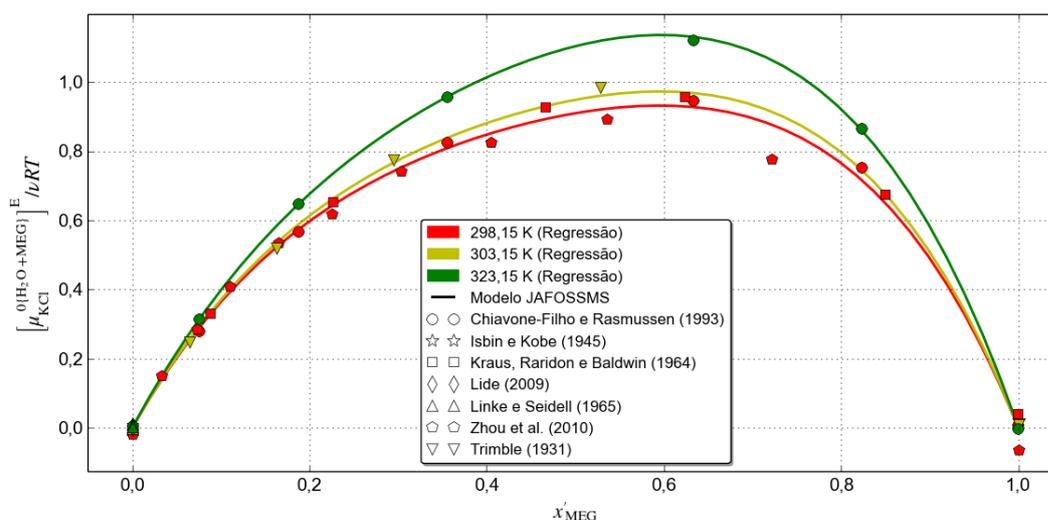
Fonte: O autor.

Algumas outras medidas estatísticas básicas foram calculadas:

- Desvio Absoluto Médio = 0,01215
- Desvio Absoluto Máximo = 0,09846
- Desvio Relativo Absoluto Médio⁸ = 14,88%
- Desvio Relativo Absoluto Máximo⁸ = 197,84%

O ajuste foi satisfatório, o que é evidenciado pelo valor $R^2 = 0,99703$ para o coeficiente de determinação, pela ANOVA (Tabela 14) com $\text{Pr}(>F) = 0,00000$ e visualmente pela Figura 46, mesmo com um desvio relativo absoluto médio = 14,88%. O ponto

Figura 46 – Potencial químico padrão de excesso do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Regressão).



Fonte: O autor.

⁸ Foram desconsiderados 28 pontos experimentais.

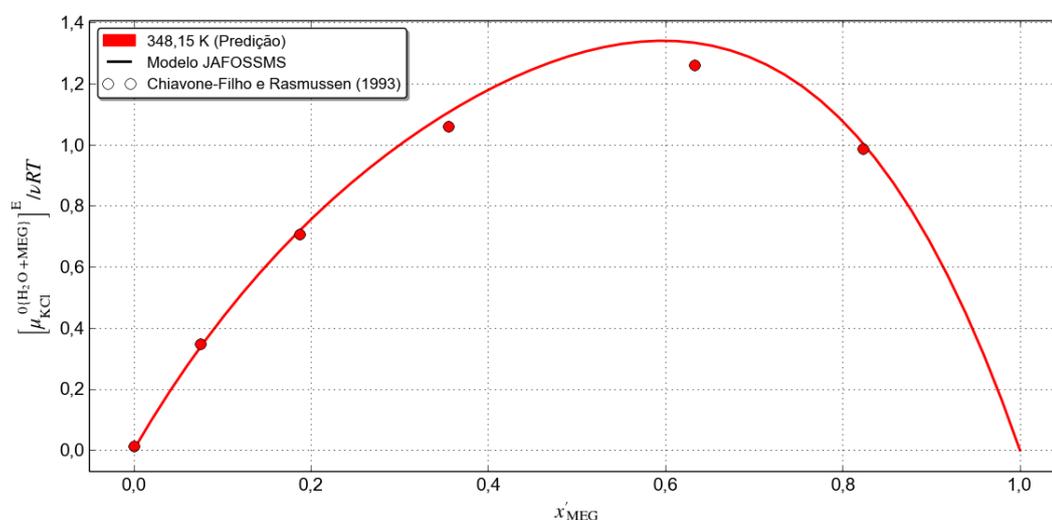
experimental com desvio relativo absoluto máximo = 197,84% não foi considerado ruim devido ao seu baixo desvio absoluto (0,00609). Todos os parâmetros obtidos (Tabela 24), dentro do nível de significância adotado (5%), foram considerados, individualmente, não significativos para o modelo por possuírem $|t\text{-valor}| < t\text{-crítico}$, o que gerou altos valores para $\text{Pr}(> |t|)$. Estes, entretanto, apresentaram significativa correlação entre si, conforme evidenciado pelos altos valores absolutos na matriz de correlação (Tabela 25). Este fato, juntamente os valores de R^2 e da ANOVA, fizeram com que, coletivamente, os parâmetros obtidos fossem considerados relevantes para o modelo.

Observa-se, na Figura 46, que o potencial químico padrão de excesso do KCl na mistura água e MEG, nas diversas isotermas, cresce desde zero até um valor máximo correspondente a fração molar de MEG livre de solvente próximo a 0,6 e, depois, decresce até o valor zero. Nota-se, também, que o potencial químico padrão de excesso do KCl na mistura água e MEG, para cada fração molar de MEG livre de solvente, aumenta com o aumento da temperatura. De todos os autores, somente os dados experimentais de Zhou et al. (2010), apresentaram um maior afastamento da respectiva isoterma, os demais, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando o bom ajuste.

4.2.2.2 Potencial químico padrão de excesso do KCl na mistura água e MEG (Predição)

A Figura 47 representa uma isoterma do potencial químico padrão de excesso do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição). Nela, as regiões de crescimento e decrescimento correspondem, aproximadamente, as observadas na Figura 46. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando a boa predição.

Figura 47 – Potencial químico padrão de excesso do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição).



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores estimados e pontos experimentais, foram geradas:

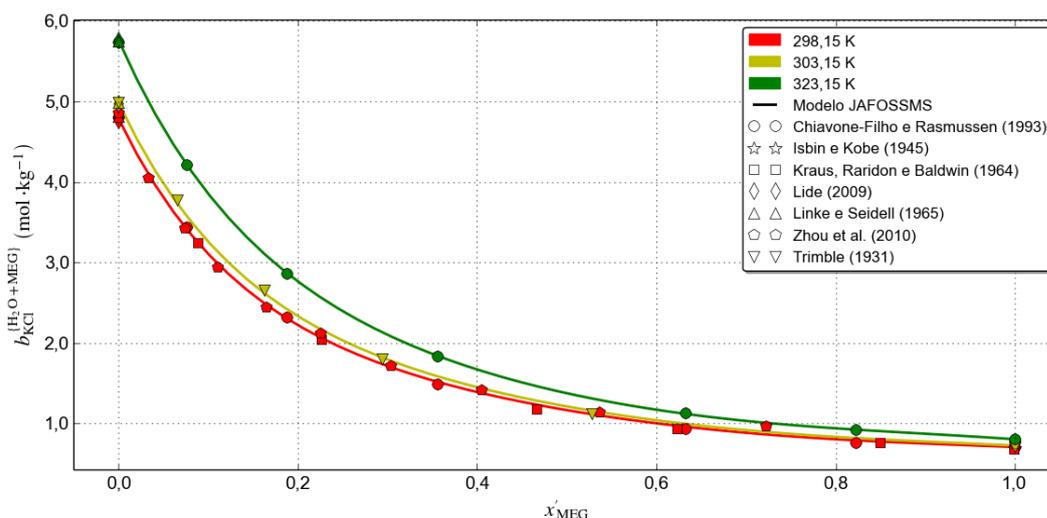
- a) desvio absoluto médio = 0,00378;
- b) desvio absoluto máximo = 0,01199;
- c) desvio relativo absoluto médio⁹ = 0,65%;
- d) desvio relativo absoluto máximo⁹ = 1,33%.

Os valores do desvio absoluto médio = 0,00378 e do desvio relativo absoluto médio = 0,65% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que a estimativa para o potencial químico padrão de excesso do KCl na mistura água e MEG previu, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

4.2.2.3 Molalidade do KCl na mistura água e MEG

Observa-se, na [Figura 48](#), que a molalidade do KCl na mistura água e MEG, nas diversas isotermas, diminui, a razão inferior que a linear, com o aumento da fração molar de MEG livre de solvente em toda a faixa desta. Nota-se, também, que a molalidade do KCl na mistura água e MEG, para cada fração molar de MEG livre de solvente, aumenta com o aumento da temperatura. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando o bom cálculo.

Figura 48 – Molalidade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl.



Fonte: O autor.

⁹ Foi desconsiderado 1 ponto experimental.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores calculados e pontos experimentais, foram geradas:

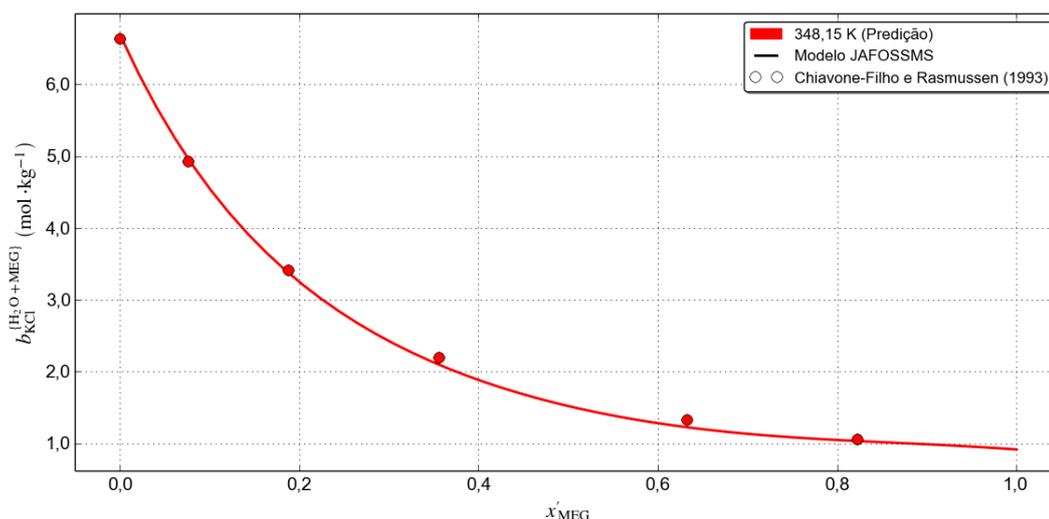
- desvio absoluto médio = $0,02489 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- desvio absoluto máximo = $0,10623 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- desvio relativo absoluto médio = 1,58%;
- desvio relativo absoluto máximo = 10,94%.

Os valores do desvio absoluto médio = $0,02489 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ e do valor do desvio relativo absoluto médio = 1,58% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que os valores calculados para a molalidade do KCl na mistura água e MEG representaram, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

4.2.2.4 Molalidade do KCl na mistura água e MEG (Predição)

A Figura 49 representa a isoterma da molalidade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição). Nela, a forma como ocorre o decrescimento da molalidade do KCl na mistura água e MEG corresponde, aproximadamente, a observada na Figura 48. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno da isoterma, confirmando a boa predição.

Figura 49 – Isoterma da molalidade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição).



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores estimados e pontos experimentais, foram geradas:

- desvio absoluto médio = $0,06224 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;

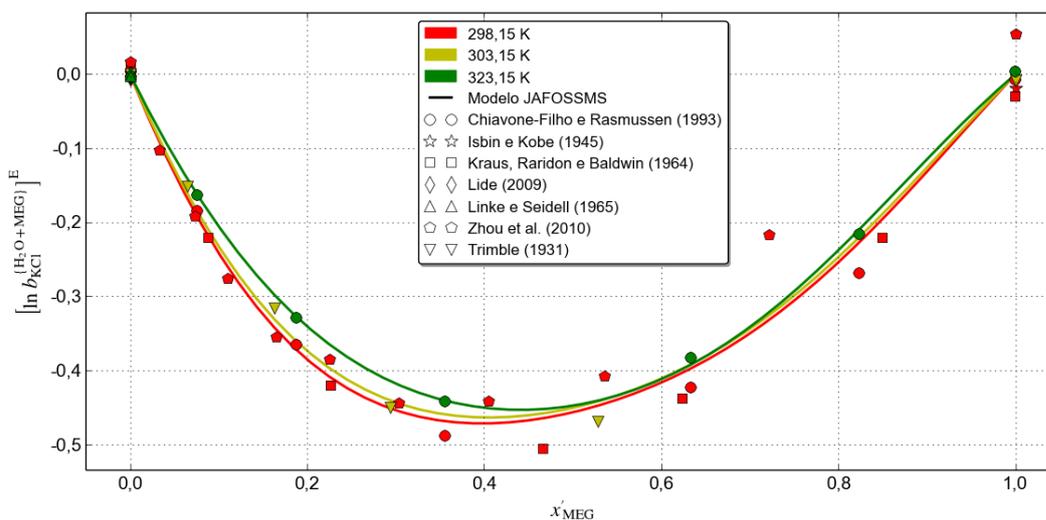
- b) desvio absoluto máximo = $0,10643 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- c) desvio relativo absoluto médio = $2,96\%$;
- d) desvio relativo absoluto máximo = $8,01\%$.

Os valores do desvio absoluto médio = $0,06224 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ e do desvio relativo absoluto médio = $2,96\%$ indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que a estimativa para a molalidade do KCl na mistura água e MEG previu, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

4.2.2.5 Logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG

Observa-se, na [Figura 50](#), que o logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG, nas diversas isotermas, decresce desde zero até um valor mínimo correspondente a fração molar de MEG livre de solvente próximo a 0,4 e, depois, cresce até o valor zero. Nota-se, também, que o logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG, para cada fração molar de MEG livre de solvente, aumenta com o aumento da temperatura. De todos os autores, somente os dados experimentais de [Zhou et al. \(2010\)](#), apresentaram um maior afastamento da respectiva isoterma, os demais, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando o bom cálculo.

Figura 50 – Logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl.



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores calculados e pontos experimentais, foram geradas:

- a) desvio absoluto médio = $0,01593$;
- b) desvio absoluto máximo = $0,11588$;

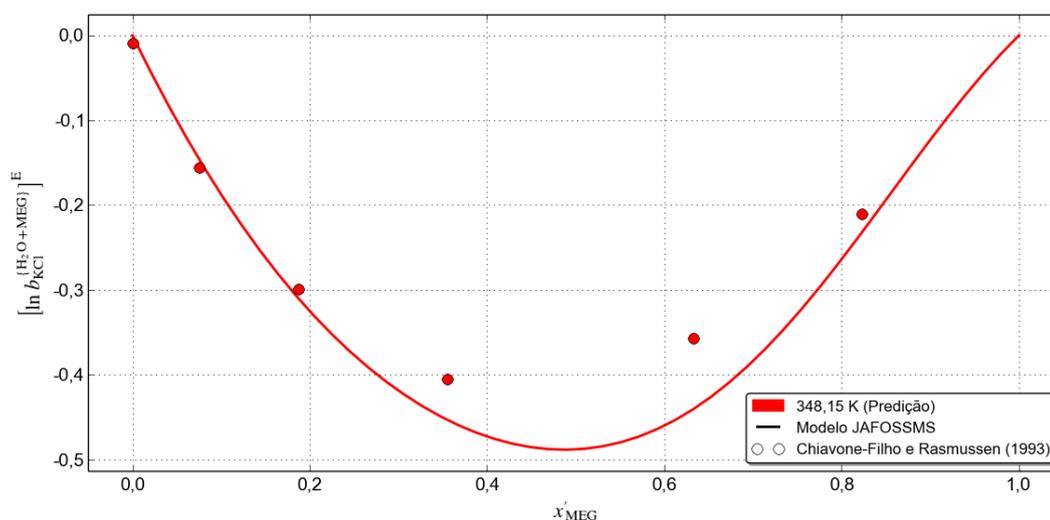
- c) desvio relativo absoluto médio¹⁰ = 15,58%;
- d) desvio relativo absoluto máximo¹⁰ = 109,53%.

Os valores do desvio absoluto médio = 0,01593 e do desvio relativo absoluto médio = 15,58% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. O ponto experimental com desvio relativo absoluto máximo = 109,53% não foi considerado ruim devido ao seu baixo desvio absoluto (0,00487). Sendo assim, foi considerado que os valores calculados para o logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG representaram, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

4.2.2.6 Logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG (Predição)

A Figura 51 representa a isoterma do logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição). Nela, as regiões de decrescimento e crescimento correspondem, aproximadamente, as observadas na Figura 50. Nota-se, como na Figura 50, que o logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG, para cada fração molar de MEG livre de solvente, aumenta com o aumento da temperatura. Os dados experimentais dispuseram-se em torno da isoterma, confirmando a boa predição.

Figura 51 – Logaritmo de excesso da molalidade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição).



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores estimados e pontos experimentais, foram geradas:

- a) desvio absoluto médio = 0,03039;

¹⁰ Foram desconsiderados 14 pontos experimentais.

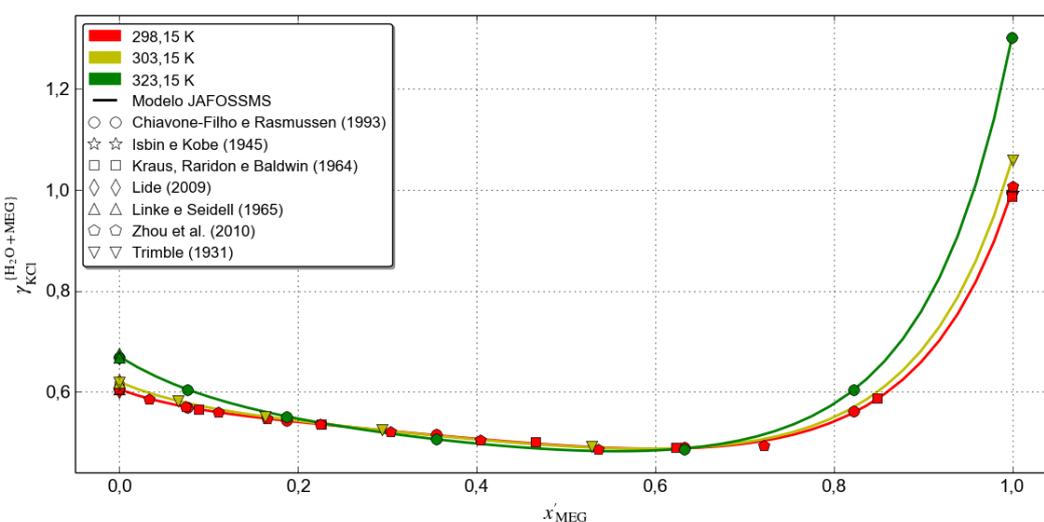
- b) desvio absoluto máximo = 0,08347;
 c) desvio relativo absoluto médio¹¹ = 10,95%;
 d) desvio relativo absoluto máximo¹¹ = 23,37%.

Os valores do desvio absoluto médio = 0,03039 e do desvio relativo absoluto médio = 10,95% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que a estimativa para o logaritmo de excesso da molalidade do NaCl na mistura água e MEG previu, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

4.2.2.7 Coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG

Observa-se, na [Figura 52](#), que o coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG, nas diversas isotermais, diminui da faixa de 0,6-0,7 até um valor mínimo correspondente a fração molar de MEG livre de solvente próximo a 0,6 e, depois, cresce até a faixa de 1,0-1,3. Nota-se, também, que as isotermais se cruzam nos valores aproximados de 0,2 e 0,7 para a fração molar de MEG livre de solvente. Para a faixa 0,2-0,7, o coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG diminui com o aumento da temperatura e, para as faixas restantes de fração molar de MEG livre de solvente, tem um comportamento inverso. Logo, os maiores afastamentos da idealidade ocorrem no mínimo interno a faixa 0,2-0,7 e em MEG puro. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermais, confirmando o bom cálculo.

Figura 52 – Coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl.



Fonte: O autor.

¹¹ Foi desconsiderado 1 ponto experimental.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores calculados e pontos experimentais, foram geradas:

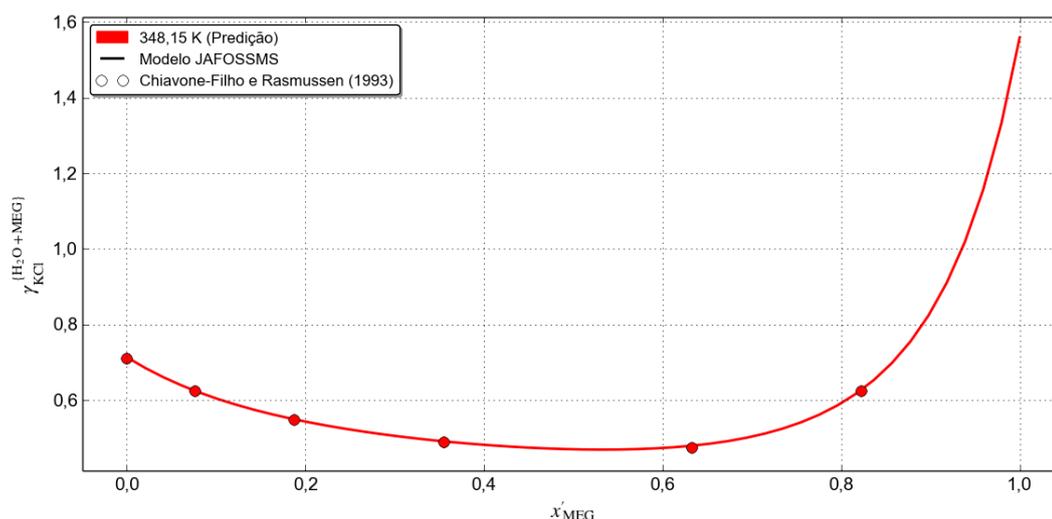
- a) desvio absoluto médio = 0,00133;
- b) desvio absoluto máximo = 0,00933;
- c) desvio relativo absoluto médio = 0,21%;
- d) desvio relativo absoluto máximo = 1,76%.

Os valores do desvio absoluto médio = 0,00133 e do desvio relativo absoluto médio = 0,21% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que os valores calculados para o coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG representaram, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

4.2.2.8 Coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG (Predição)

A [Figura 53](#) representa a isoterma do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição). Nela, as regiões de decrescimento e crescimento correspondem, aproximadamente, as observadas na [Figura 52](#). Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno da isoterma, confirmando a boa predição.

Figura 53 – Coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição).



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores estimados e pontos experimentais, foram geradas:

- a) desvio absoluto médio = 0,00205;

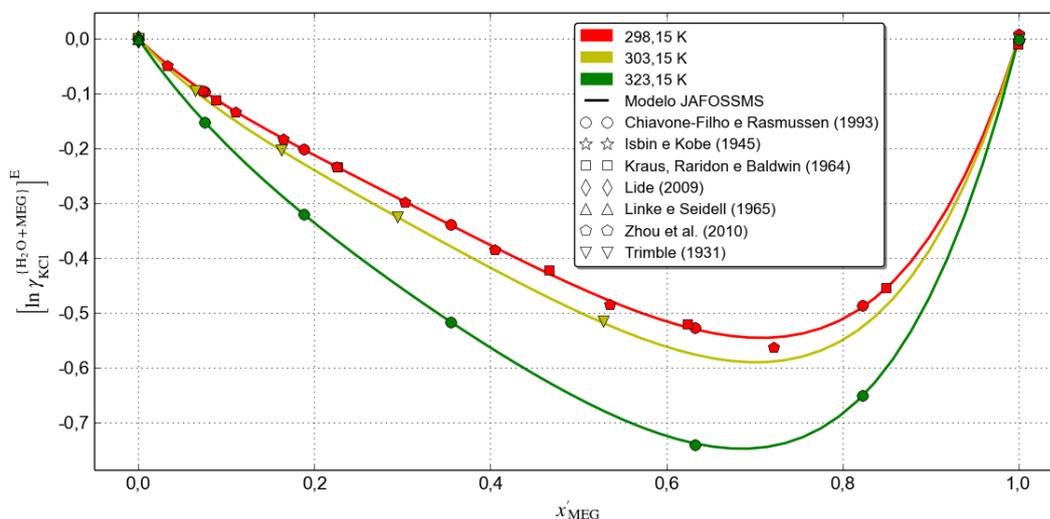
- b) desvio absoluto máximo = 0,00571;
- c) desvio relativo absoluto médio = 0,38%;
- d) desvio relativo absoluto máximo = 1,21%.

Os valores do desvio absoluto médio = 0,00205 e do desvio relativo absoluto médio = 0,38% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que a estimativa para o coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG previu, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

4.2.2.9 Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG

Observa-se, na [Figura 54](#), que o logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG, nas diversas isotermas, decresce desde zero até um valor mínimo correspondente a fração molar de MEG livre de solvente próximo a 0,7 e, depois, cresce até o valor zero. Nota-se, também, que o logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG, para cada fração molar de MEG livre de solvente, diminui com o aumento da temperatura. Os dados experimentais, de todos os autores, dispuseram-se em torno das respectivas isotermas, confirmando o bom cálculo.

Figura 54 – Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl.



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores calculados e pontos experimentais, foram geradas:

- a) desvio absoluto médio = 0,00209;
- b) desvio absoluto máximo = 0,01742;

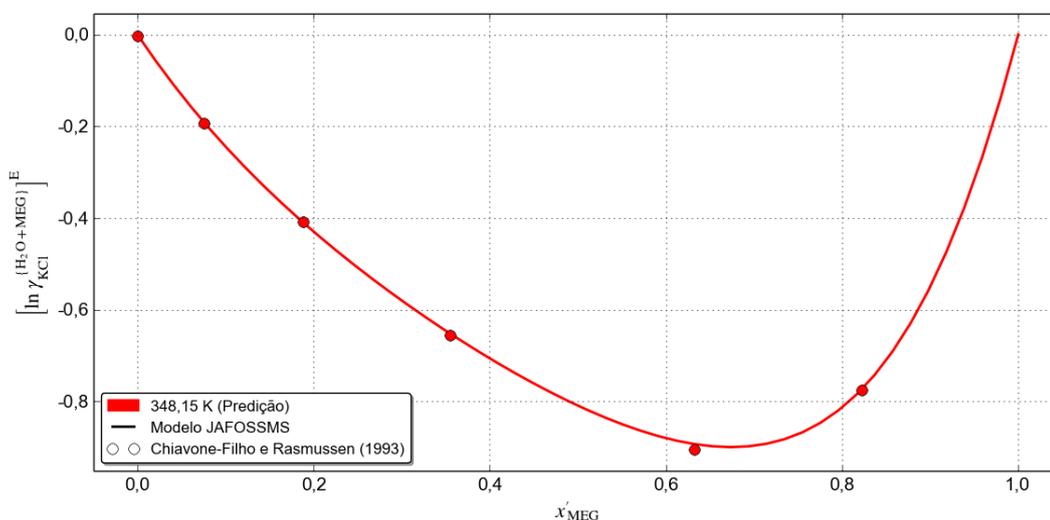
- c) desvio relativo absoluto médio¹² = 6,21%;
- d) desvio relativo absoluto máximo¹² = 89,24%.

Os valores do desvio absoluto médio = 0,00209 e do desvio relativo absoluto médio = 6,21% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. O ponto experimental com desvio relativo absoluto máximo = 89,24% não foi considerado ruim devido ao seu baixo desvio absoluto (0,00122). Sendo assim, foi considerado que os valores calculados para a molalidade do NaCl na mistura água e MEG representaram, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

4.2.2.10 Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG (Predição)

A Figura 55 representa a isoterma do logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição). Nela, as regiões de decrescimento e crescimento correspondem, aproximadamente, as observadas na Figura 54. Os dados experimentais dispuseram-se em torno da isoterma, confirmando a boa predição.

Figura 55 – Logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de KCl (Predição).



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, para os desvios entre valores estimados e pontos experimentais, foram geradas:

- a) desvio absoluto médio = 0,00378;

¹² Foram desconsiderados 14 pontos experimentais.

- b) desvio absoluto máximo = 0,01199;
- c) desvio relativo absoluto médio¹³ = 0,65%;
- d) desvio relativo absoluto máximo¹³ = 1,33%.

Os valores do desvio absoluto médio = 0,00378 e do desvio relativo absoluto médio = 0,65% indicam uma representatividade satisfatória em relação aos valores experimentais confrontados. Sendo assim, foi considerado que a estimativa para o logaritmo de excesso do coeficiente de atividade do KCl na mistura água e MEG previu, de forma aceitável, os dados experimentais comparativos usados.

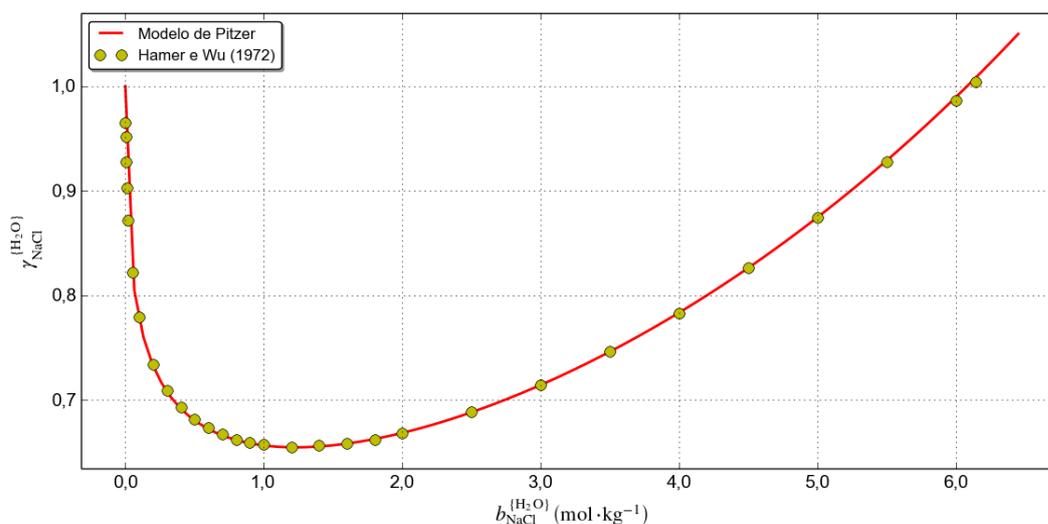
4.3 Validação do *Modelo de Pitzer* implementado

A subrotina do *Modelo de Pitzer*, utilizada pelo programa *JAFOSSMS* (seção 3.13), foi validada com base nos dados de Hamer e Wu (1972). A validação foi feita para o coeficiente de atividade. Os sistemas utilizados na validação consistiam de um sal (NaCl ou KCl) em água. Apresenta-se, a seguir, os resultados obtidos neste processo de validação.

4.3.1 Coeficiente de atividade do NaCl em água

Observa-se, na Figura 56, que o coeficiente de atividade do NaCl em água a 25 °C, como função da molalidade do NaCl, calculado pelo programa *JAFOSSMS* (seção 3.13), ajusta-se muito bem aos dados experimentais de Hamer e Wu (1972).

Figura 56 – *Modelo de Pitzer* implementado ($\gamma_{\text{NaCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}} \times b_{\text{NaCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$ a 25 °C).



Fonte: O autor.

¹³ Foi desconsiderado 1 ponto experimental.

Algumas medidas estatísticas básicas, relativas a [Figura 56](#), para os desvios entre valores calculados e pontos experimentais, foram geradas:

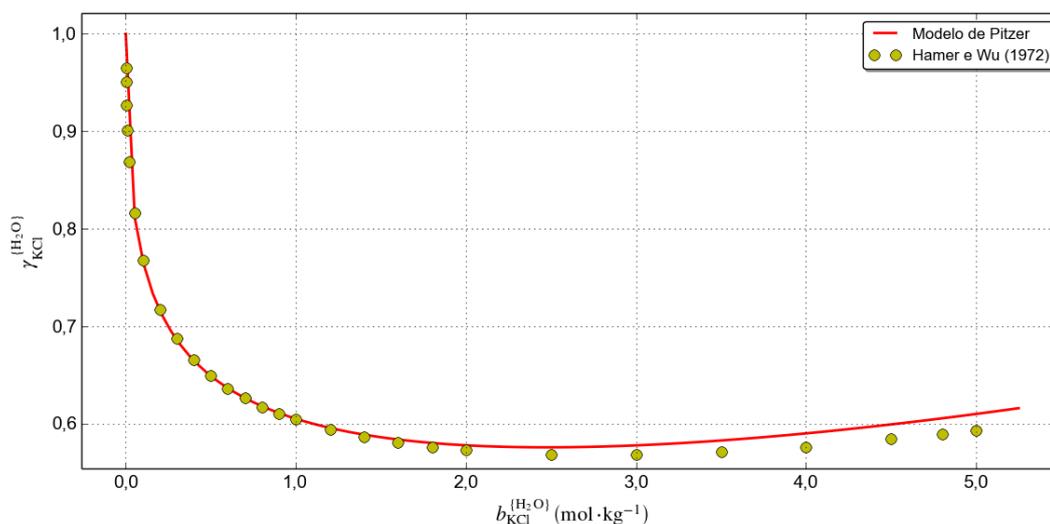
- desvio absoluto médio = 0,00089;
- desvio absoluto máximo = 0,00418;
- desvio relativo absoluto médio = 0,11%;
- desvio relativo absoluto máximo = 0,42%.

Os valores baixos destes desvios demonstraram uma grande precisão no cálculo do coeficiente de atividade do NaCl em água a 25 °C.

4.3.2 Coeficiente de atividade do KCl em água

Observa-se, na [Figura 57](#), que o coeficiente de atividade do KCl em água a 25 °C, como função da molalidade do KCl, calculado pelo programa *JAFLOSSMS* ([seção 3.13](#)), ajusta-se bem aos dados experimentais de [Hamer e Wu \(1972\)](#). Nota-se, que o desvio em relação aos dados experimentais aumenta com o aumento da molalidade do KCl.

Figura 57 – Modelo de Pitzer implementado ($\gamma_{\text{KCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}} \times b_{\text{KCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$).



Fonte: O autor.

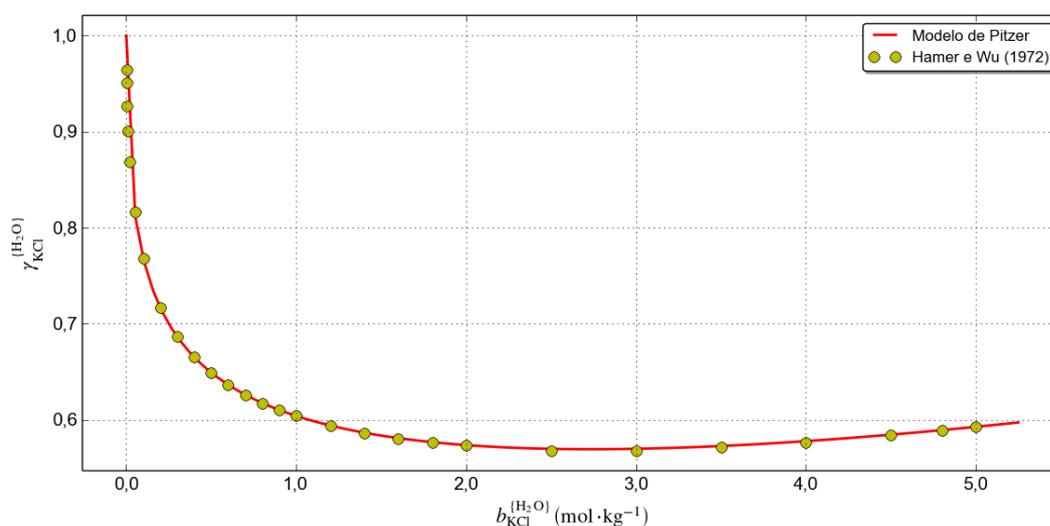
Algumas medidas estatísticas básicas, relativas a [Figura 57](#), para os desvios entre valores calculados e pontos experimentais, foram geradas:

- desvio absoluto médio = 0,00409;
- desvio absoluto máximo = 0,01669;
- desvio relativo absoluto médio = 0,69%;
- desvio relativo absoluto máximo = 2,81%.

Os valores baixos destes desvios demonstraram uma boa precisão no cálculo do coeficiente de atividade do KCl em água a 25 °C.

O programa *JAFOSSMS* (seção 3.13) calcula os parâmetros do *Modelo de Pitzer* para o KCl, em função da temperatura, pelas equações de Archer (1999) (subseção 3.8.4.2). Estas equações apresentam uma precisão muito boa, no então, para demonstrar a influência dos parâmetros do *Modelo de Pitzer* no cálculo do coeficiente de atividade, utilizou-se os parâmetros de Zemaitis Jr. et al. (1986, p. 103). Os resultados obtidos com estes parâmetros são mostrados na Figura 58. Nesta, observa-se, que o coeficiente de atividade do KCl em água a 25 °C, como função da molalidade do KCl, calculado pelo programa *JAFOSSMS* (seção 3.13), ajusta-se muito bem aos dados experimentais de Hamer e Wu (1972).

Figura 58 – *Modelo de Pitzer* implementado ($\gamma_{\text{KCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}} \times b_{\text{KCl}}^{\{\text{H}_2\text{O}\}}$) utilizando os parâmetros de Zemaitis Jr. et al. (1986, p. 103).



Fonte: O autor.

Algumas medidas estatísticas básicas, relativas a Figura 58, para os desvios entre valores calculados e pontos experimentais, foram geradas:

- desvio absoluto médio = 0,00052;
- desvio absoluto máximo = 0,00169;
- desvio relativo absoluto médio = 0,08%;
- desvio relativo absoluto máximo = 0,30%.

Os valores baixos destes desvios demonstraram uma grande precisão no cálculo do coeficiente de atividade do KCl em água a 25 °C. Estes resultados confirmam que os parâmetros de Zemaitis Jr. et al. (1986, p. 103) são melhores que os calculados utilizando as equações de Archer (1999) (subseção 3.8.4.2). Entretanto, os parâmetros de Zemaitis Jr. et al. (1986, p. 103) são apenas para 25 °C, enquanto que as equações de Archer (1999) (subseção 3.8.4.2) cobrem uma ampla faixa de temperatura.

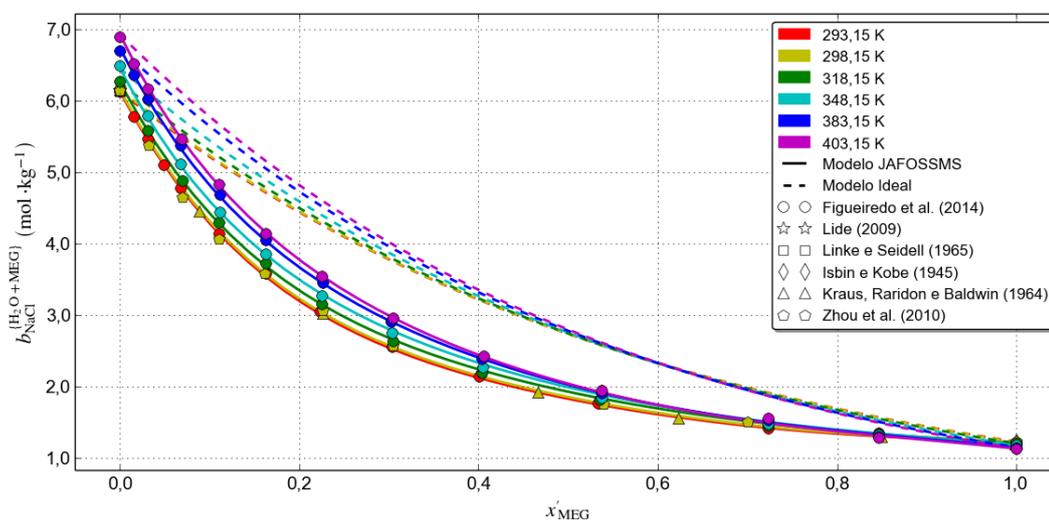
4.4 Comparação do Modelo JAFOSSMS com outros modelos

O Modelo JAFOSSMS foi comparado com o Modelo Ideal, extremamente simples, e com o Modelo UNIQUAC+DH, de maior complexidade, usado em Chiavone-Filho e Rasmussen (2000).

4.4.1 Modelo Ideal

A molalidade do NaCl na mistura água e MEG foi calculada em função da fração molar do MEG livre de sal, para 6 isotermas, usando-se tanto o Modelo JAFOSSMS quanto o Modelo Ideal (Equação 2.38). Estes resultados são apresentados na Figura 59.

Figura 59 – Comparação do Modelo JAFOSSMS com o Modelo Ideal (NaCl).



Fonte: O autor.

Observa-se, na Figura 59, a excelente representatividade dos dados experimentais pelo Modelo JAFOSSMS e o afastamento deste em relação ao Modelo Ideal, exceto nos extremos de fração molar de MEG livre de sal. Na Tabela 26, nota-se os baixos desvios dos dados experimentais em relação ao Modelo JAFOSSMS e os altos desvios em relação ao Modelo Ideal. Confirmando a melhor representatividade do Modelo JAFOSSMS.

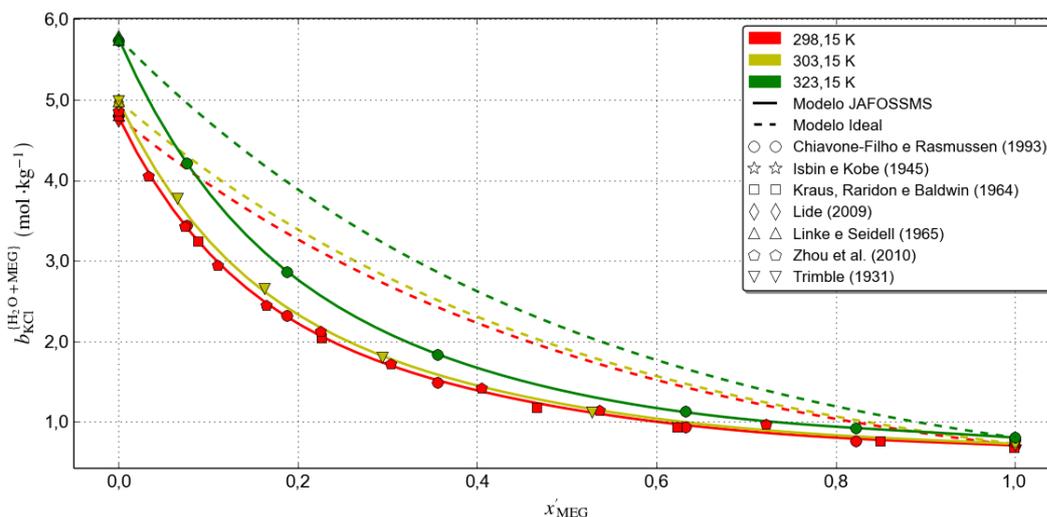
Tabela 26 – Comparação do Modelo JAFOSSMS com o Modelo Ideal (NaCl).

Desvio	Modelo JAFOSSMS	Modelo Ideal
Desvio Absoluto Médio	0,02186 mol · kg ⁻¹	0,58587 mol · kg ⁻¹
Desvio Absoluto Máximo	0,12584 mol · kg ⁻¹	1,26178 mol · kg ⁻¹
Desvio Relativo Absoluto Médio	0,83%	15,79%
Desvio Relativo Absoluto Máximo	4,27%	34,04%

Fonte: O autor.

A molalidade do KCl na mistura água e MEG foi calculada em função da fração molar do MEG livre de sal, para 3 isotermas, usando-se tanto o *Modelo JAFOSSMS* quanto o *Modelo Ideal* (Equação 2.38). Estes resultados são apresentados na Figura 60 .

Figura 60 – Comparação do *Modelo JAFOSSMS* com o *Modelo Ideal* (KCl).



Fonte: O autor.

Observa-se, na Figura 60, a excelente representatividade dos dados experimentais pelo *Modelo JAFOSSMS* e o afastamento deste em relação ao *Modelo Ideal*, exceto nos extremos de fração molar de MEG livre de sal. Na Tabela 27, nota-se os baixos desvios dos dados experimentais em relação ao *Modelo JAFOSSMS* e os altos desvios em relação ao *Modelo Ideal*. Confirmando, novamente, a melhor representatividade do *Modelo JAFOSSMS*.

Tabela 27 – Comparação do *Modelo JAFOSSMS* com o *Modelo Ideal* (KCl).

Desvio	Modelo JAFOSSMS	Modelo Ideal
Desvio Absoluto Médio	0,02489 mol · kg ⁻¹	0,45212 mol · kg ⁻¹
Desvio Absoluto Máximo	0,10623 mol · kg ⁻¹	1,11111 mol · kg ⁻¹
Desvio Relativo Absoluto Médio	1,58%	17,22%
Desvio Relativo Absoluto Máximo	10,94%	37,59%

Fonte: O autor.

4.4.2 Modelo UNIQUAC+DH

Uma comparação quantitativa foi feita entre o *Modelo JAFOSSMS* e o modelo utilizado em Chiavone-Filho e Rasmussen (2000), aqui chamado *Modelo UNIQUAC+DH*. Os cálculos realizados em Chiavone-Filho e Rasmussen (2000), foram feitos por meio do programa PARASOLY (CHIAVONE-FILHO, 1993). Para que a comparação fosse possível

os valores de solubilidade, obtidos pelo *Modelo JAFOSSMS*, foram convertidos para fração molar de KCl em base iônica mediante a [Equação 4.7](#), pois, esta foi usada em [Chiavone-Filho e Rasmussen \(2000\)](#).

$$x_{\text{MX}}^{\text{ionizada}} = \frac{\nu x_{\text{MX}}}{1 + (\nu - 1) x_{\text{MX}}} \quad (4.7)$$

onde $x_{\text{MX}}^{\text{ionizada}}$ é a fração molar de MX em base ionizada. Na [Tabela 28](#), apresenta-se todos os dados utilizados nesta comparação

Tabela 28 – Dados de equilíbrio usados na comparação do *Modelo JAFOSSMS* com o *Modelo UNIQUAC+DH*.

T (K)	$x'_{\text{H}_2\text{O}}$	x_{KCl} (Base Não Ionizada)		x_{KCl} (Base Ionizada)		
		Experimental	Modelo JAFOSSMS	Experimental	Modelo JAFOSSMS	Modelo UNIQUAC+DH
298,15	0,00041	0,04182	0,04208	0,08028	0,08076	0,08021
298,15	0,17754	0,03962	0,04114	0,07622	0,07903	0,07790
298,15	0,36728	0,04121	0,04217	0,07916	0,08093	0,07851
298,15	0,64470	0,04778	0,04866	0,09120	0,09280	0,09058
298,15	0,81235	0,05750	0,05713	0,10875	0,10809	0,10996
298,15	0,92412	0,06854	0,06800	0,12829	0,12734	0,13035
298,15	1,00000	0,07971	0,07939	0,14765	0,14710	0,14757
323,15	0,00041	0,04778	0,04756	0,09120	0,09080	0,08978
323,15	0,17754	0,04751	0,04773	0,09071	0,09111	0,08997
323,15	0,36728	0,04935	0,04886	0,09406	0,09317	0,09278
323,15	0,64470	0,05834	0,05841	0,11025	0,11037	0,10879
323,15	0,81235	0,07008	0,07015	0,13098	0,13110	0,13010
323,15	0,92412	0,08266	0,08265	0,15270	0,15268	0,15103
323,15	1,00000	0,09370	0,09403	0,17134	0,17190	0,16834
348,15	0,00041	0,05361	0,05370	0,10176	0,10193	0,10223
348,15	0,17754	0,05410	0,05299	0,10265	0,10065	0,10409
348,15	0,36728	0,05749	0,05313	0,10873	0,10090	0,10954
348,15	0,64470	0,06899	0,06595	0,12908	0,12374	0,12970
348,15	0,81235	0,08239	0,08154	0,15224	0,15078	0,15338
348,15	0,92412	0,09524	0,09595	0,17392	0,17510	0,17551
348,15	1,00000	0,10675	0,10763	0,19291	0,19434	0,19360

Fonte: O autor.

Na [Tabela 29](#), apresenta-se a comparação entre o *Modelo JAFOSSMS* e o *Modelo UNIQUAC+DH*. Observando os resultados, notou-se que, embora o *Modelo UNIQUAC+DH* tenha representado melhor os dados experimentais, dentro das incertezas experimentais, os cálculos resultaram, na realidade, em precisões equivalentes. No entanto, deve-se ressaltar que o *Modelo JAFOSSMS* possui, por ser parametrizado, a vantagem de necessitar de uma menor quantidade de informações para poder-se gerar resultados.

Tabela 29 – Comparação do *Modelo JAFOSSMS* com o *Modelo UNIQUAC+DH*.

Desvio	Modelo JAFOSSMS	Modelo UNIQUAC+DH
Desvio Absoluto Médio	0,00146	0,00112
Desvio Absoluto Máximo	0,00783	0,00300
Desvio Relativo Absoluto Médio	1,34%	0,97%
Desvio Relativo Absoluto Máximo	7,20%	2,20%

Fonte: O autor.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Uma metodologia para descrever a solubilidade de sais em mistura de solventes foi desenvolvida partindo-se do *Modelo de Pitzer* (Pitzer (1973)), o qual foi estendido para misturas de solventes pela metodologia adotada por Lorimer (1993). Esta metodologia mostrou-se bastante adequada na descrição dos sistemas estudados neste trabalho de tese de doutorado (Tabela 4 e Tabela 5).

Os resultados obtidos, como foi apresentado no Capítulo 4, demonstraram a precisão da metodologia nos cálculos realizados, dentro das incertezas experimentais, para os sais KCl e NaCl em misturas com água e MEG.

Modelos e métodos de cálculo para propriedades de sais em misturas de solventes são escassos. Logo, a metodologia desenvolvida neste trabalho de tese de doutorado contribui de forma relevante para a área de equilíbrio eletrolítico de sais em misturas de solventes.

A extensão do *Modelo de Pitzer* para misturas de solventes, proposta neste trabalho de tese de doutorado, permite que lacunas existentes em bancos de dados experimentais disponíveis sejam preenchidas.

Além da parte referente ao modelo e metodologia termodinâmicos, foi desenvolvido um aplicativo (Programa *JAFOSMS*), adequado para cálculos de solubilidade de sais em misturas aquosas contendo MEG, nos modos de correlação e predição. Este aplicativo possui um código muito flexível (Apêndice D) de fácil implementação e adaptação para outras condições que se façam necessárias. Embora o desenvolvimento deste aplicativo tenha sido realizado em Ubuntu[®] (ubuntu.com), usando a linguagem Python (python.org) no ambiente Eclipse (eclipse.org), este aplicativo é totalmente portátil para Windows[®] (windows.microsoft.com) e, também, para Mac OS X[®] (apple.com), como apresentado no Apêndice B.

Para trabalhos futuros são feitas as seguintes sugestões:

- a) utilização desta metodologia de cálculo em sistemas com os mesmos solventes e com outras espécies de sal;
- b) utilização desta metodologia de cálculo em sistemas com os mesmos solventes e com mais de um sal;
- c) utilização desta metodologia de cálculo em sistemas com outros solventes e sais;
- d) estudar outros sais presentes na água de produção do campo de Mexilhão;
- e) aplicar o modelo diretamente na modelagem e simulação de processos, como na unidade de regeneração do MEG.

Referências

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. **AIChE Journal**, American Institute of Chemical Engineers, v. 21, n. 1, p. 116–128, jan. 1975. ISSN 1547-5905. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690210115>>. Citado na página 33.

ÅKERLÖF, G. DIELECTRIC CONSTANTS OF SOME ORGANIC SOLVENT-WATER MIXTURES AT VARIOUS TEMPERATURES. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 54, n. 11, p. 4125–4139, nov. 1932. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01350a001>>. Citado na página 42.

ANDERKO, A.; WANG, P.; RAFAL, M. Electrolyte solutions: from thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier Science Publishers B. V., v. 194-197, p. 123–142, mar. 2002. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381201006458>>. Citado na página 32.

ANDRADE, A. R. **Hidratos no Âmbito da Perfuração: Histórico, Mecanismos de Inibição e Técnicas para Análises de Hidrato**. Monografia (Especialização em Engenharia de Dutos) — Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, 2009. Disponível em: <<http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/monografias/monografia%20Alex%20R.%20de%20Andrade%20-%20Vers%E3o%20Final.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 3 vezes nas páginas 7, 8 e 9.

APPLE.COM. **Apple - OS X Yosemite - Overview**. Disponível em: <<http://www.apple.com/osx/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 4 vezes nas páginas 34, 53, 101 e 121.

ARCHER, D. G. Thermodynamic Properties of the KCl + H₂O System. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, AIP Publishing, v. 28, n. 1, p. 1–17, maio 1999. ISSN 0047-2689. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JPR/28/1/1>>. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 94.

ASPENTECH.COM. **Aspen HYSYS® - AspenTech**. Disponível em: <<http://www.aspentech.com/products/aspen-hysys/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.

BALDWIN, W. H.; RARIDON, R. J.; KRAUS, K. A. Properties of Organic-Water Mixtures. X. Activity Coefficients of Sodium Chloride at Saturation in Water Mixtures of Polyglycols and Polyglycol Ethers at 50°. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 73, n. 10, p. 3417–3420, out. 1969. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100844a045>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 40.

BAPTISTA, J. M. M. **Análise da Formação de Hidratos em Atividades de Perfuração de Campos Petrolíferos**. Monografia (Projeto Final de Curso), 2007. Disponível em: <http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/projetos__

finais/PF%20-%20An%Elise%20da%20Forma%E7%E3o%20de%20Hidratos%20em%20atividades%20de%20Perfura%E7%E3o%20de%20Campos%20Petrol%EDferos%202007.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado na página 7.

BELCHIOR, M. GOVERNO FEDERAL E O DESENVOLVIMENTO DE SÃO PAULO. In: **57º Congresso de Municípios Paulistas**. Santos, SP, BRA: [s.n.], 2013. Disponível em: <<http://www.pac.gov.br/sobre-o-pac/apresentacoes/v/38e11f18>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado na página 4.

BIPM. **Le Système international d'unités (SI) = The International System of Units (SI)**. 8th. ed. Sèvres, FRA: [s.n.], 2006. ISBN 92-822-2213-6. Disponível em: <http://www.bipm.org/utils/common/pdf/si_brochure_8.pdf>. Citado na página 41.

BRAUN, N. O.; PERSSON, U. Å.; KARLSSON, H. T. Densities and Viscosities of Mono(ethylene glycol) + 2-Amino-2-methyl-1-propanol + Water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, ACS Publications, v. 46, n. 4, p. 805–808, maio 2001. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je010004z>>. Citado na página 28.

CAMERON. **PureMEG - MEG reclamation and regeneration technology**. 2012. Disponível em: <<http://www.c-a-m.com/~media/1999835b6dfc462ead163ea4464a080f.ashx>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.

CARDOSO, M. J. E. M. **Calculation of Phase and Chemical Equilibria in Eletrolyte Systems**. Tese (Doutorado) — Department of Chemical Engineering. Technical University of Denmark; DK-2800 Lyngby, Denmark, 1988. Citado na página 32.

CHEN, C.-C. et al. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, American Institute of Chemical Engineers, v. 28, n. 4, p. 588–596, jul. 1982. ISSN 1547-5905. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690280410>>. Citado na página 44.

CHEN, C.-C.; SONG, Y. Generalized Electrolyte-NRTL Model for Mixed-Solvent Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, American Institute of Chemical Engineers, v. 50, n. 8, p. 1928–1941, ago. 2004. ISSN 1547-5905. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.10151>>. Citado na página 32.

CHIAVONE-FILHO, O. **Phase Behavior of Aqueous Glycol Ether Mixtures: (1) Vapor-Liquid Equilibria (2) Salt Solubility**. Tese (Doutorado) — Department of Chemical Engineering. Technical University of Denmark; DK-2800 Lyngby, Denmark, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 96.

CHIAVONE-FILHO, O.; PROUST, P.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria for Glycol Ether + Water Systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, ACS Publications, v. 38, n. 1, p. 128–131, jan. 1993. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je00009a031>>. Citado na página 29.

CHIAVONE-FILHO, O.; RASMUSSEN, P. Solubilities of Salts in Mixed Solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, ACS Publications, v. 38, n. 3, p. 367–369, jul. 1993. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je00011a009>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 40.

_____. Modeling of salt solubilities in mixed solvents. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Brazilian Society of Chemical Engineering, v. 17, p. 117–131, jun. 2000. ISSN 0104-6632. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322000000200001>>. Citado 4 vezes nas páginas 33, 95, 96 e 97.

CLARKE, E. C. W.; GLEW, D. N. Evaluation of Thermodynamic Functions from Equilibrium Constants. **Transactions of the Faraday Society**, RSC Pub, v. 62, p. 539–547, 1966. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/TF9666200539>>. Citado na página 47.

COHEN, E. R. et al. (Ed.). **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**. 3rd. ed. Cambridge, GBR: RSC Pub, 2007. ISBN 978-0-85404-433-7. Disponível em: <<http://amazon.com/o/ASIN/0854044337/>>. Citado na página 19.

DAHL, S.; MACEDO, E. A. The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria of Mixtures with Strong Electrolytes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 31, n. 4, p. 1195–1201, abr. 1992. ISSN 0888-5885. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00004a033>>. Citado na página 32.

DEBYE, P.; HÜCKEL, E. The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. **Physikalische Zeitschrift**, S. Hirzel Verlag, v. 24, n. 9, p. 185–206, maio 1923. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

ECLIPSE.ORG. **Eclipse - The Eclipse Foundation open source community website**. Disponível em: <<http://eclipse.org/home/index.php>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 3 vezes nas páginas 34, 53 e 101.

FIGUEIREDO, C. S. et al. Salt solubility data for sodium chloride and mono ethylene glycol aqueous systems from 293.15 to 403.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier Science Publishers B. V., 2014 (em Publicação). ISSN 0378-3812. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 40.

FØSBOL, P. L.; THOMSEN, K.; STENBY, E. H. Modeling of the Mixed Solvent Electrolyte System CO₂-Na₂CO₃-NaHCO₃-Monoethylene Glycol-Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 48, n. 9, p. 4565–4578, maio 2009. ISSN 0888-5885. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie801168e>>. Citado na página 32.

GALANTE, A. **Jaqueta da plataforma de Mexilhão segue para a Baía de Campos - Poder Naval**. 2009. Disponível em: <<http://www.naval.com.br/blog/2009/11/23/jaqueta-da-plataforma-de-mexilhao-segue-para-a-bacia-de-campos/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado na página 4.

GCC.GNU.ORG/C++. **GCC, the GNU Compiler Collection- GNU Project - Free Software Foundation (FSF)**. Disponível em: <<https://gcc.gnu.org/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado na página 33.

GCC.GNU.ORG/FORTRAN. **GNU Fortran- GNU Project - Free Software Foundation (FSF)**. Disponível em: <<https://gcc.gnu.org/fortran/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado na página 33.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition**. 8th. ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 2007. ISBN 978-0-07-142294-9. Disponível em: <<http://amazon.com/o/ASIN/0071422943/>>. Citado na página 42.

GRENTHE, I.; PLYASUNOV, A. On the use of semiempirical electrolyte theories for modeling of solution chemical data. **Pure and Applied Chemistry**, International Union of Pure and Applied Chemistry, v. 69, n. 5, p. 951–958, jul. 1997. ISSN 0033-4545. Disponível em: <<http://iupac.org/publications/pac/69/5/0951/>>. Citado na página 32.

GUGGENHEIM, E. L. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. **Philosophical Magazine Series 7**, Taylor & Francis, v. 19, n. 127, p. 588–643, 1935. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786443508561403>>. Citado na página 24.

HAMER, W. J.; WU, Y.-C. Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25 °C. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, AIP Publishing, v. 1, n. 4, p. 1047–1100, out. 1972. ISSN 0047-2689. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JPR/1/1047/1>>. Citado 3 vezes nas páginas 92, 93 e 94.

ILIUTA, M. C.; THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapour-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part A. Methanol-water-salt systems. **Chemical Engineering Science**, Elsevier Science Publishers B. V., v. 55, n. 14, p. 2673–2686, abr. 2000. ISSN 0009-2509. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250999005345>>. Citado na página 32.

ISBIN, H. S.; KOBE, K. A. The Solubility of Some Salts in Ethylenediamine, Monoethanolamine and Ethylene Glycol. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 67, n. 3, p. 464–465, mar. 1945. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01219a029>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 40.

JOUYBAN, A.; SOLTANPOUR, S.; CHAN, H.-K. A simple relationship between dielectric constant of mixed solvents with solvent composition and temperature. **International Journal of Pharmaceutics**, Elsevier Science Publishers B. V., v. 269, n. 2, p. 353–360, jan. 2004. ISSN 0378-5173. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517303005118>>. Citado na página 42.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories**. Chichester, GBR: Wiley, 2010. ISBN 978-0-470-69726-9. Disponível em: <<http://amazon.com/o/ASIN/0470697261/>>. Citado na página 22.

KOSINSKI, J. J. et al. Modeling acid-base equilibria and phase behavior in mixed-solvent electrolyte systems. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier Science Publishers B. V., v. 256, n. 1-2, p. 34–41, ago. 2007. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381206004973>>. Citado na página 32.

KRAUS, K. A.; RARIDON, R. J.; BALDWIN, W. H. Properties of Organic-Water Mixtures. I. Activity Coefficients of Sodium Chloride, Potassium Chloride, and Barium Nitrate in Saturated Water Mixtures of Glycol, Glycerol, and Their Acetates. Model

Solutions for Hyperfiltration Membranes. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 86, n. 13, p. 2571–2576, jul. 1964. ISSN 0022-3654. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01067a010>>. Citado 3 vezes nas páginas 28, 40 e 65.

LEE, L. L. A molecular theory of Setchenov's salting-out principle and applications in mixed-solvent electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier Science Publishers B. V., v. 131, n. 1-2, p. 67–82, maio 1997. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381296031986>>. Citado na página 30.

LIDE, D. R. (Ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CRC Handbook of Chemistry & Physics)**. 90. ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2009. ISBN 978-1-4200-9084-0. Disponível em: <<http://amazon.com/o/ASIN/1420090844/>>. Citado 4 vezes nas páginas 9, 27, 40 e 48.

LINKE, W. F.; SEIDELL, A. **SOLUBILITIES INORGANIC AND METAL-ORGANIC COMPOUNDS A - Ir: A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature, VOLUME I, FOURTH EDITION**. 4th. ed. Princeton, NJ, USA: Van Nostrand, 1958. Citado na página 27.

_____. **SOLUBILITIES INORGANIC AND METAL-ORGANIC COMPOUNDS K - Z: A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature, VOLUME II, FOURTH EDITION**. 4th. ed. Washington, DC, USA: American Chemical Society, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 40.

LIU, Y.; WATANASIRI, S. Representation of Liquid-Liquid Equilibrium of Mixed-Solvent Electrolyte Systems Using the Extended Electrolyte NRTL Model. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier Science Publishers B. V., v. 116, n. 1-2, p. 193–200, mar. 1996. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378381295028870>>. Citado na página 32.

LORIMER, J. W. Thermodynamics of solubility in mixed solvent systems. **Pure and Applied Chemistry**, International Union of Pure and Applied Chemistry, v. 65, n. 2, p. 183–191, jul. 1993. ISSN 0033-4545. Disponível em: <<http://iupac.org/publications/pac/65/2/0183/>>. Citado 9 vezes nas páginas xvi, 29, 31, 32, 33, 43, 46, 47 e 101.

MARCUS, Y. **Ion Solvation**. Chichester, GBR: Wiley, 1985. ISBN 978-0-471-90756-5. Disponível em: <<http://amazon.com/o/ASIN/0471907561/>>. Citado na página 48.

MATHWORKS.COM/MATLAB. **MATLAB - The Language of Technical Computing - B**. Disponível em: <<http://www.mathworks.com/products/matlab/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado na página 34.

MATHWORKS.COM/SIMULINK. **Simulink - Simulation and Model-Based Design**. Disponível em: <<http://www.mathworks.com/products/simulink/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado na página 34.

MATPLOTLIB.ORG. **matplotlib: python plotting - Matplotlib 1.4.2 documentation**. Disponível em: <<http://matplotlib.org/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 53.

- MOURA, N. R. d. **Desafios Tecnológicos para o Gás Natural**. 2007. Disponível em: <http://sites.petrobras.com.br/minisite/premiotecnologia/pdf/TecnologiaGas_DesafiosTecnologicos-GasNatural.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado na página 6.
- NAUMANN, M. P. Oportunidades na Logística de Exploração de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. In: **9º Encontro da Arquitetura e da Engenharia Consultiva de São Paulo**. Santos, SP, BRA: [s.n.], 2009. Disponível em: <<http://www.sinaenco.com.br/downloads/Petrobras.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado na página 4.
- NAZZER, C.; KEOGH, J. Advances in Glycol Reclamation Technology. In: **Offshore Technology Conference**. Houston, TX, USA: [s.n.], 2006. ISBN 978-1-55563-253-3. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4043/18010-MS>>. Citado 4 vezes nas páginas 10, 11, 12 e 13.
- NICOLAISEN, H. **Phase equilibria in aqueous electrolyte solutions**. Tese (Doutorado) — Department of Chemical Engineering. Technical University of Denmark; DK-2800 Lyngby, Denmark, 1994. Citado na página 32.
- NUMPY.ORG. **NumPy - NumPy**. Disponível em: <<http://www.numpy.org/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 53.
- OLIVEIRA, J. A. F. et al. Levenberg-Marquardt method applied to the determination of vapor-liquid equilibrium model parameters. **Latin American Applied Research**, v. 44, n. 4, out. 2014. ISSN 0327-0793. Disponível em: <http://www.laar.uns.edu.ar/indexes/i44_04.htm>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 115.
- _____. Modelagem e Simulação da Solubilidade de Sais em Mistura de Solventes em Sistemas Aquosos com dois Sais Fortes e Monoetileno Glicol. In: **XVIII COBEQ/V CBTERMO/EBA**. Foz do Iguaçu, PR, BRA: [s.n.], 2010. Citado na página 30.
- PETROBRAS. **Atividade de Produção de Gás e Condensado no Campo de Mexilhão, Bacia de Santos : EIA – Estudo de Impacto Ambiental**. 2007. Disponível em: <<http://licenciamento.ibama.gov.br/Petroleo/Sistema%20de%20Producao%20de%20Gas%20Natural%20e%20Condensados%20-%20Campo%20de%20Mexilhao%20-%20Bacia%20de%20Santos/EIA%20Mexilh%C3%A3o/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 3 vezes nas páginas 3, 5 e 39.
- PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. REPRESENTATION OF SALT SOLUBILITY IN MIXED SOLVENTS: A COMPARATION OF THERMODYNAMIC MODELS. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier Science Publishers B. V., v. 116, n. 1-2, p. 209–216, mar. 1996. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378381295028897>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 32.
- _____. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, ACS Publications, v. 50, n. 1, p. 29–32, jan. 2005. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je049922y>>. Citado na página 28.
- PITZER, K. S. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 77, n. 2, p. 268–277, jan. 1973. ISSN 0022-3654. Disponível em: <<http://>>

[//pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100621a026](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100621a026)>. Citado 4 vezes nas páginas 33, 43, 48 e 101.

_____. **Thermodynamics (Mcgraw Hill Series in Advanced Chemistry)**. 3rd. ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 1995. ISBN 978-0-07-050221-5. Disponível em: <<http://amazon.com/o/ASIN/0070502218/>>. Citado na página 33.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. d. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria (3rd Edition)**. 3rd. ed. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall PTR, 1999. ISBN 978-0-13-977745-5. Disponível em: <<http://amazon.com/o/ASIN/0139777458/>>. Citado 7 vezes nas páginas 21, 22, 24, 25, 26, 33 e 48.

PYTHON.ORG. **Welcome to Python.org**. Disponível em: <<https://www.python.org/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 3 vezes nas páginas 34, 53 e 101.

QT-PROJECT.ORG. **Category:LanguageBindings -> PySide | Qt Wiki | Qt Project**. Disponível em: <<http://qt-project.org/wiki/PySide>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 53.

RENON, H. Models for excess properties of electrolyte solutions: molecular bases and classification, needs and trends for new developments. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier Science Publishers B. V., v. 116, n. 1-2, p. 217–224, mar. 1996. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378381295028900>>. Citado na página 32.

ROGUEWAVE.COM. **IMSL Numerical Libraries | Rogue Wave**. Disponível em: <<http://www.roguewave.com/products-services/imsl-numerical-libraries>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado na página 33.

SANDENGEN, K.; KAASA, B. Estimation of Monoethylene Glycol (MEG) Content in Water + MEG + NaCl + NaHCO₃ Solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, ACS Publications, v. 51, n. 2, p. 443–447, mar. 2006. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je0503711>>. Citado na página 28.

SANDLER, S. I. **Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations (Chemical Industries)**. New York, NY, USA: Marcell Dekker, 1993. ISBN 978-0-8247-9130-8. Disponível em: <<http://amazon.com/o/ASIN/0824791304/>>. Citado na página 33.

SCILAB.ORG. **Home - Scilab**. Disponível em: <<http://www.scilab.org/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado na página 34.

SCIPY.ORG. **SciPy - SciPy**. Disponível em: <<http://www.scipy.org/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 53.

SILVESTER, L. F.; PITZER, K. S. Thermodynamics of Electrolytes. 8. High-Temperature Properties, Including Enthalpy and Heat Capacity, with Application to Sodium Chloride. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 81, n. 19, p. 1822–1828, set. 1977. ISSN 0022-3654. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100534a007>>. Citado na página 45.

- SMITH, J. M.; VAN NESS, H.; ABBOTT, M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (The McGraw-Hill Chemical Engineering Series)**. 7th. ed. Boston, MA, USA: McGraw-Hill, 2005. ISBN 978-0-07-310445-4. Disponível em: <<http://amazon.com/o/ASIN/0073104450/>>. Citado na página 33.
- STATOIL. **Gas Hydrates as a resource : Technology Readiness Level**. 2011. Disponível em: <<http://nfipweb.org/oneday2011/Gas%20hydrates,%20Technology%20Readiness%20Level.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado na página 7.
- THOMPSON, A.; TAYLOR, B. N. **Guide for the Use of the International System of Units (SI). NIST Special Publication 811 (2008 Edition)**. Gaithersburg, MD, USA, 2008. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/cuu/pdf/sp811.pdf>>. Citado na página 19.
- THOMSEN, K. **Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation**. Tese (Doutorado) — Department of Chemical Engineering. Technical University of Denmark; DK-2800 Lyngby, Denmark, 1997. Citado na página 32.
- THOMSEN, K.; ILIUTA, M. C.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. **Chemical Engineering Science**, Elsevier Science Publishers B. V., v. 59, n. 17, p. 3631–3647, set. 2004. ISSN 0009-2509. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925090400329X>>. Citado na página 32.
- TRIMBLE, H. M. Solubilities of Salts in Ethylene Glycol and in Its Mixtures with Water. **Industrial & Engineering Chemistry**, ACS Publications, v. 23, n. 2, p. 165–167, fev. 1931. ISSN 0019-7866. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50254a016>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 40.
- TSIERKEZOS, N. G.; MOLINO, I. E. Thermodynamic Properties of Water + Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, ACS Publications, v. 43, n. 6, p. 989–993, nov. 1998. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je9800914>>. Citado na página 28.
- UBUNTU.COM. **The leading OS for PC, tablet, phone and cloud | Ubuntu**. Disponível em: <<http://www.ubuntu.com/>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 4 vezes nas páginas 34, 53, 101 e 121.
- WALAS, S. M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. Boston, MA, USA: Butterworth, 1985. ISBN 978-0-409-95162-2. Disponível em: <<http://amazon.com/o/ASIN/0409951625/>>. Citado na página 33.
- WANG, P. et al. Modeling phase equilibria and speciation in mixed-solvent electrolyte systems: II. Liquid-liquid equilibria and properties of associating electrolyte solutions. **Journal of Molecular Liquids**, Elsevier Science Publishers B. V., v. 125, n. 1, p. 37–44, mar. 2006. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732205002060>>. Citado na página 32.
- WANG, P.; ANDERKO, A.; YOUNG, R. D. A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier Science Publishers B. V., v. 203, n. 1-2, p. 141–176, dez. 2002. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381202001784>>. Citado na página 32.

WINDOWS.MICROSOFT.COM. **Windows - Microsoft Windows**. Disponível em: <<http://windows.microsoft.com>>. Acesso em: 21 jan. 2015. Citado 4 vezes nas páginas 34, 53, 101 e 121.

ZEMAITIS JR., J. F. et al. **Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory & Application**. New York, NY, USA: Wiley-AIChE, 1986. ISBN 978-0-8169-0350-4. Disponível em: <<http://amazon.com/o/ASIN/0816903506/>>. Citado 4 vezes nas páginas xxi, 31, 33 e 94.

ZHOU, Y. et al. Compositions, Densities, and Refractive Indices for the Ternary Systems Ethylene Glycol + NaCl + H₂O, Ethylene Glycol + KCl + H₂O, Ethylene Glycol + RbCl + H₂O, and Ethylene Glycol + CsCl + H₂O at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, ACS Publications, v. 55, n. 3, p. 1289–1294, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jc900630n>>. Citado 4 vezes nas páginas 28, 40, 83 e 86.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Artigo sobre ELV

Este apêndice reproduz o artigo publicado no periódico: *Latin American Applied Research*, sobre regressão de dados de ELV (OLIVEIRA et al., 2014). O programa usado neste artigo, *VLE Regression*, encontra-se no Apêndice C. Segue o artigo:

LEVENBERG-MARQUARDT METHOD APPLIED TO THE DETERMINATION OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM MODEL PARAMETERS

J.A.F. OLIVEIRA[†], M.M.L. DUARTE[†], E.L. FOLETTO^{‡,*} and O. CHIAVONE-FILHO[†]

[†] Chemical Eng. Department, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, 59066-800, Brazil

[‡] Chemical Eng. Department, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, 97105-900, Brazil. * efoletto@gmail.com

Abstract— In order to correlate and optimize experimental data either from the laboratory or industry, one needs a robust method of data regression. Among the non-linear parameter estimation methods it may be pointed out of Levenberg, which applies the conversion of an arbitrary matrix into a positive definite one. Later, Marquardt applied the same procedure, calculating λ parameter in an iterative form. The Levenberg-Marquardt algorithm is described and two routine for correlating vapor-liquid equilibrium data for pure component and mixtures, based on this efficient method, have been applied. The routines have been written with an interface very accessible for both users and programmers, using Python language. The flexibility of the developed programs for introducing the desired details is quite interesting for both process simulators and modeling properties. Furthermore, for mixtures with electrolytes, it was obtained a coherent and compatible relation for the structural parameters of the salt species, with the aid of the method and the graphical interface designed.

Keywords— Nonlinear Regression, Levenberg-Marquardt Method, Vapor-Liquid Equilibria, Mixed Solvents Electrolyte Systems.

I. INTRODUCTION

The phenomena and properties involved in the chemical processes present, usually, non-linear behavior. Therefore, it is needed a robust method of non-linear regression for providing the required correlation of the experimental data collected, either from the laboratory or from the industry.

Bard (1974) pointed out three methods of parameter estimation, i.e., least squares, maximum likelihood and Bayesian. The method of least squares is the oldest and most widely used estimation procedure. It can be applied directly to a deterministic model, without any knowledge being taken of the probability distribution of the observations. This feature satisfies quite well the propose of correlating most of the desired thermodynamic properties and process variables.

For solving these unconstrained problems, the Levenberg-Marquardt method has proven very reliable results. In this work the Levenberg-Marquardt algorithm is described in a simple form.

This parameter estimation method has been reproduced and applied for the correlation of vapor-liquid equilibrium (VLE) data using activity coefficient and equation of state approaches (Lazzús, 2010; Camacho-

Camacho et al., 2007). For the first case, an evaluation of the thermodynamic consistency of the data can be provided, since activity coefficient models fulfill the exact definition of partial molar excess Gibbs energy.

Systematic evaluation of thermodynamic properties of solutions of sodium chloride (NaCl) in water, e.g., boiling point and osmotic coefficient, with an extensive experimental database, was provided by Clarke and Glew (1985). VLE calculation for mixed solvents electrolyte systems have been applied using functional group activity coefficient model, i.e., UNIFAC (Kikic et al., 1991). It was taken into account the electrostatic term with Debye-Huckel term, normalized according to the theory of Mc-Millan-Mayer. However, the estimated parameters present scattering and large order of magnitude. Loehe and Donohue (1997) described a survey of the literature models to determine thermodynamic properties of aqueous systems with strong electrolytes. Thomsen et al. (2004) have presented a systematic modeling work with mixed electrolytes and mixed solvents systems for solid-liquid-vapor equilibrium data, using UNIQUAC also. Haghtalab and Peyvandí (2009) have proposed a new version of UNIQUAC model for electrolyte solutions that requires just two fitted interaction parameters per binary aqueous system. The structural parameters of the ionic species were evaluated considering solvation for the determination of the radii.

This study aimed to describe the Levenberg-Marquardt computational procedure for estimation of vapor-liquid equilibrium model parameters. Validations of the method are present for pure component vapor pressure and binary VLE data. Application to strong electrolytes in mixed solvents systems has also been performed, using UNIQUAC model. It is proposed a new form to determine structural UNIQUAC parameters of the ions that is compatible with the solvent species parameters.

II. METHODS

A. Levenberg-Marquardt Method

The method presented by Levenberg (1944) utilizes a conversion of an arbitrary matrix into a positive definite one. This method rests on the observation that if \underline{P} is any positive definite matrix, then $\underline{A}_i + \lambda \underline{P}$ is positive definite for λ sufficiently large, no matter what \underline{A}_i . Marquardt (1963) suggested an iterative algorithm for the selection of λ .

The importance of working with a definite positive matrix is to satisfy the necessary and sufficient conditions of minimization in the data regression, where the least square of the residuals (e_i) is to be found.

B. Levenberg-Marquardt Algorithm

In this section the Levenberg-Marquardt algorithm applied for a nonlinear parameter estimation is described in four phases.

Initialization:

(i) Enter ρ_{\min} (a minimum value of the step length ρ , e.g. 10^{-7}), ε (a positive small number, e.g. 10^{-7}), \underline{y} (vector of the dependent variables), \underline{X} (matrix of the independent variables) and $\underline{\theta}_1$ (vector of the initial guess of the parameters to be estimated). Set $J=1$ and $\lambda=0.01$ (Marquardt parameter);

(ii) Calculate \underline{e} (vector of the residuals) and $\Phi_1 = \Phi(\underline{\theta}_1)$ (objective function), where $e_i = y_i - f_i(\underline{X}, \underline{\theta})$ and $\Phi = \sum_i e_i^2$;

(iii) Calculate \underline{q} (gradient of Φ) and \underline{A} (approximation of the Hessian matrix of the function Φ), where $q_i = \frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta_i} = 2 \sum_j e_j \frac{\partial e_j}{\partial \theta_i}$ and

$$A_{ij} = 2 \sum_k \left(\frac{\partial e_k}{\partial \theta_i} \right) \left(\frac{\partial e_k}{\partial \theta_j} \right);$$

(iv) Calculate \underline{P}
$$\begin{cases} i \neq j \Rightarrow P_{ij} = 0 \\ i = j, A_{ij} = 0 \Rightarrow P_{ij} = 1 \\ i = j, A_{ij} \neq 0 \Rightarrow P_{ij} = A_{ij} \end{cases}$$

(v) Calculate $\underline{A} + \lambda \underline{P}$, reminding that these values may be directly evaluated by:

$$A_{ij} + \lambda P_{ij} \begin{cases} i \neq j \Rightarrow A_{ij} + \lambda P_{ij} = A_{ij} \\ i = j, A_{ij} = 0 \Rightarrow A_{ij} + \lambda P_{ij} = \lambda \\ i = j, A_{ij} \neq 0 \Rightarrow A_{ij} + \lambda P_{ij} = A_{ij}(1 + \lambda) \end{cases}$$

(vi) Calculate $\underline{v} = -(\underline{A} + \lambda \underline{P})^{-1} \underline{q}$ (vector in the direction of the proposed step), $\underline{\theta}^{(1)} = \underline{\theta}_1 + \underline{v}$ and $\Phi^{(1)} = \Phi(\underline{\theta}^{(1)})$, where $(\underline{A} + \lambda \underline{P})^{-1}$ and \underline{v} are evaluated by the Cholesky method, see, e.g., Fox (1964), which is specific for the inversion of a definite positive matrix;

(vii) If $\Phi^{(1)} < \Phi_1$, accept $\underline{\theta}_2 = \underline{\theta}^{(1)}$, replace λ by $\max(0.1\lambda, \varepsilon)$ and go to the step (xxi). Or else, continue from the step (viii);

(viii) Compute $\rho^{(1)} = 2^{-J}$, $\Psi^{(1)} = \Phi(\underline{\theta}_1 + \rho^{(1)} \underline{v})$ and $\gamma = \underline{q}^T \underline{v}$. With these values

$$\rho^* = \gamma \rho^{(1)2} / \left[2(\gamma \rho^{(1)} + \Phi - \Psi^{(1)}) \right] \text{ is calculated;}$$

(ix) If $\Psi^{(1)} < \Phi_1$, then continue from the step (x). Else, go to the step (xvi);

Extrapolation of ρ :

(x) Set J equal to the higher integer number that do not overcome the half of J ;

(xi) If $\rho^* \leq 0$ set $\rho^* = 2^{-J}$;

(xii) If $\rho^* > 1.1\rho^{(1)}$ continue on the step (xiii). Else, set $\rho = \rho^{(1)}$ and go to the step (xx);

(xiii) Compute $\Psi^{(2)} = \Phi(\underline{\theta}_1 + \rho^* \underline{v})$

(xiv) If $\Psi^{(2)} < \Psi^{(1)}$ continue on the step (xv). Else, set $\rho = \rho^{(1)}$ and go to the step (xx);

(xv) Set $\rho = \rho^*$ and go to the step (xx);

Interpolation of ρ :

(xvi) Set $\rho = \max[0.25\rho^{(1)}; \min(0.75\rho^{(1)}; \rho^*)]$;

(xvii) If $\rho \leq \rho_{\min}$ go to the step (xx). Else, continue on the step (xviii);

(xviii) Compute $\Psi^{(2)} = \Phi(\underline{\theta}_1 + \rho \underline{v})$ and set $J = J + 1$;

(xix) If $\Psi^{(2)} < \Phi_1$ go to the step (xx). Else, set $\rho^{(1)} = \rho$

$$\text{and } \rho^* = \frac{\gamma \rho^{(1)2}}{2(\gamma \rho^{(1)} + \Phi - \Psi^{(2)})}, \text{ and return to the step (xvi);}$$

(xx) Calculate $\underline{\theta}_2 = \underline{\theta}_1 + \rho \underline{v}$;

Termination:

(xxi) The criterion of termination is tested, using $\underline{\theta}_1$ and $\underline{\theta}_2$, as an example suggested by Marquardt (1963), is given according to the following equation:

$$|\theta_{i+1,j} - \theta_{i,j}| \leq \varepsilon_{j...j}, j = 1, 2, \dots, l$$

$$\text{where } \varepsilon_j = 10^{-4}(\theta_{i,j} + 10^{-3}).$$

If the criterion is satisfied for all parameters, iterations are terminated and $\underline{\theta}_2$ is accepted as the solution $\underline{\theta}^*$. Otherwise, set $\lambda = 10\lambda$ and $\underline{\theta}_1 = \underline{\theta}_2$, and return to the step (ii).

C. Vapor-Liquid Equilibrium Data Regression

In order to demonstrate the applicability of the implemented Levenberg-Marquardt method, two programs for correlating vapor-liquid equilibrium data have been developed.

Antoine Constants Estimation

The first program allows data correlation of vapor pressure and temperature for pure components, using the Antoine equation. In Eq. (1) we have that P^{sat} is the vapor pressure, T is the saturation temperature, and A , B and C are the adjusted Antoine constants. This form of the Antoine equation is usual in the literature; however the user may, easily, apply a modified version of the correlation both in terms of the logarithm base and units.

$$\log_{10} P^{\text{sat}} (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T(^{\circ}\text{C}) + C} \quad (1)$$

To perform the data regression, the following objective function (OF) is to be minimized, which is defined by the absolute residual in terms of vapor pressure.

$$OF = \text{MIN} = \sum_i (P_{\text{expt}} - P_{\text{calcd}})^2 \quad (2)$$

The program requires initial guesses of A , B and C pa-

rameters to be estimated, name of the substance, number of data points and list of the experimental pairs of vapor pressure and saturation temperature. Indication of the units and the literature source from which the data has been retrieved is also requested. An output is provided where information about the iterations performed during the execution is registered, allowing the detection and identification of an eventual error. After convergence, the values of the estimated constants are displayed together with respective interval confidences, standard deviations and correlation matrix of the parameters. The program also provides the relative and absolute deviations in terms of vapor pressure and the estimation of the normal boiling point, at 760 mmHg, using the obtained correlation. Results for propyl acetate have been compared with Boublik *et al.* (1984) and validated the implemented program. The Antoine correlation for the propyl acetate has presented relative deviation (ΔP) of 0.04% and estimated the following parameters with corresponding confidence intervals: $A = 7.03008 \pm 0.03391$, $B = 1290.200 \pm 19.505$ and $C = 209.466 \pm 2.161$.

Reduction and consistency test of vapor-liquid equilibrium data for binary systems

The second program developed is to accomplish the correlation of vapor-liquid equilibrium data for mixtures, using activity coefficient models presented in the literature (Prausnitz *et al.*, 1999), i.e. Margules 2-suffixes, Margules 3-suffixes, Van Laar, Wilson and NRTL (Non-Random Two Liquids). Therefore, data regression consists of the corresponding parameter estimation of the activity coefficient model. In the case that the VLE data set is complete, i.e. presents the values of temperature, total pressure, liquid and vapor compositions, the correlation tests also the thermodynamic consistency of the experimental data set. This is due to the fact that the activity coefficient models (γ_i) respect the exact thermodynamic definition of partial molar excess Gibbs energy.

$$\ln \gamma_i \equiv \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} \quad (3)$$

Thus, the Euler theorem may be applied, i.e. the additive property, together with the fundamental equation for G^E , resulting in the so-called Gibbs-Duhem relation, see Prausnitz *et al.* (1999). This is the base of the thermodynamic consistency test of an experimental phase equilibrium data set. We may find in the literature, in general, two tests for thermodynamic consistency of VLE data, i.e. area test and deviation test. In our case, we have applied the deviation test which is in fact a data correlation followed by the analysis of the deviations (see Fredenslund *et al.*, 1977). We may describe, easily, the VLE data correlation of a binary system by writing the total pressure equation (Barker, 1953), and neglecting the nonidealities of the vapor phase, which is a reasonable simplification for low pressures and nonassociating components.

$$P_{\text{calcd}} = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1) \gamma_2 P_2^{\text{sat}} \quad (4)$$

Table 1. Correlation and consistency test of the vapor-liquid equilibrium data for the *n*-heptane(1) + ethyl butyrate(2) at 100 °C (Kojima and Tochigi, 1979).

Model	A	B	ΔP (%)	$\Delta \gamma_i^{**}$
Margules 2- suffixes	0.5563		1.36	0.0057
Margules 3- suffixes	0.7486	0.4059	0.87	0.0097
Van Laar	0.4664	0.5769	0.76	0.0096
Wilson	0.3928	1.1612	1.02	0.0089
NRTL*	1.2171	-0.4020	0.98	0.0091

* C is the random parameter and has been set to 0.3, as default value.
 ** The values of the absolute average deviation are lower than 0.01 ($\Delta \gamma_i < 0.01$), indicating that the data are considered to be consistent, according to Fredenslund *et al.* (1977).

It may be pointed out that the activity coefficients depend on the temperature, liquid mole fraction and their parameters, which are adjusted from phase equilibrium data reduction. To give an illustration, Eq. (5) shows the simple Margules 2-suffixes gamma model, for both components.

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2; \quad \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (5)$$

Therefore, the data reduction for the mixture is similar to the Antoine correlation, and may also be represented by Eq. (2), which defines the objective function in terms of the pressure. For the mixture the differences are that the saturation pressure is replaced by the total pressure and the parameters come from the activity coefficient model instead of the Antoine equation. After the data regression, the vapor composition may be evaluated, according to Eq. (6).

$$y_{1,\text{calcd}} = \frac{\gamma_1 x_1 P_1^{\text{sat}}}{x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1) \gamma_2 P_2^{\text{sat}}} \quad (6)$$

The vapor-liquid equilibrium data set for the *n*-heptane(1) + ethyl butyrate(2) system at 100 °C presented by Kojima and Tochigi (1979) has been used to test the nonlinear regression method implemented. The developed program allows parameter estimation of the five activity coefficient models listed at Table 1. It may be observed that all models have fitted satisfactorily the experimental data. Furthermore, the deviations presented indicate that the experimental data is consistent. Concerning the operation of the program for correlating vapor-liquid equilibrium data of mixtures, it may be pointed out that all information relative to the system is given by the input file. The model is chosen during the execution of the program, together with the initial guess of the gamma coefficients and the Marquardt parameter. An output file is also created. Similar to the Antoine program, this output file contains information related to the iterations realized, during the execution of the Levenberg-Marquardt method.

After convergence, the values of the estimated parameters together with confidence intervals are presented together with the correlation matrix and standard deviations. Furthermore, the dependent variables are properly compared, and for the case of isothermic data, the percent average pressure deviation and the absolute average mole fraction of the vapor phase deviation are

displayed, from which a thermodynamic consistence evaluation of the equilibrium data is prompt provided.

Vapor-liquid equilibrium correlation for mixtures with electrolytes

The Levenberg-Marquardt method was also applied for two aqueous ternary mixtures with methanol and NaCl and ethanol and NaCl with the second program. The corresponding binary systems have also been correlated. The UNIQUAC activity coefficient model (Abrams and Prausnitz, 1975) was applied in its original form and considering NaCl as one molecular species, i.e., neglecting the dissociation.

Table 2 reports structural parameters used for the studied species. It should be pointed out that structural parameters of the salt species, i.e., surface area and volume parameters were determined from the values of the water and a molar mass ratio. Two goals have been achieved using this approach. One was to provide data fitting capability with a reasonable order of magnitude of the structural parameters. Secondly, compatibility with the interaction parameters estimated for non-electrolyte binary mixtures are encountered. This is also an important feature for predictability of the model and group contribution applications like UNIFAC (Kikic *et al.*, 1991). Values of r and q for ionic species have been fitted by Macedo *et al.* (1990). Another approach encountered in the literature is the increment of the parameters from the ionic radii by considering solvation. However, the use of these two methods demands estimation of new solvent-solvent parameters and thereby compatibility requirement is not fulfilled. By the other hand, using the values of r and q calculated from the values of water and a ratio of the molar masses, as presented in Table 2, it was obtained the desired compatibility and simultaneously good correlation capability, eliminating the problem of low structural values due to the size of the ion for UNIQUAC equation.

Table 3 presents the estimated UNIQUAC interaction parameters for the species studied. It should be pointed out that the non-electrolyte binary systems have been correlated initial and separately and then with these predetermined values the salt-solvent constants were estimated from the corresponding experimental data. All calculations have presented absolute average deviation in terms of vapor mole fraction lower than 0.01 and relative average deviation in terms of pressure less than 2%. These deviations indicate the consistency of the experimental data and also the quality of the parameters that gather many experimental points and different sources.

Figures 1 and 2 illustrate the quality of the correlation obtained for the aqueous ternary systems with methanol and NaCl at 314.6 K and with ethanol and NaCl at 700 mmHg, respectively.

Table 2: Structural parameters for UNIQUAC model.

Species i	Methanol	Ethanol	Water	NaCl
r_i	1.4311	2.1055	0.9200	2.9845 ^a
q_i	1.4320	1.9720	1.4000	4.5417 ^b

$${}^a r_i = r_{\text{water}}(M_i/M_{\text{water}}) \quad ; \quad {}^b q_i = q_{\text{water}}(M_i/M_{\text{water}})$$

Table 3: Estimated UNIQUAC interaction parameters (a_{ij}) in kelvin for the studied systems with methanol (MeOH), ethanol (EtOH), water (H₂O) and sodium chloride (NaCl)

i \ j	MeOH	EtOH	H ₂ O	NaCl
MeOH	0.00	432.85 ^a	-103.32 ^b	-932.37 ^d
EtOH	-261.57 ^a	0.00	-12.47 ^c	-878.07 ^d
H ₂ O	150.07 ^b	166.12 ^c	0.00	-925.33 ^d
NaCl	5817.00 ^d	4722.55 ^d	53.67 ^d	0.00

^aParameters estimated from methanol+ethanol VLE data (Niesen *et al.*, 1986; Kurihara *et al.*, 1993).

^bParameters estimated from methanol+water VLE data (Soujanya *et al.*, 2010; Yao *et al.*, 1999; Kurihara *et al.*, 1993).

^cParameters estimated from ethanol+water VLE data (Pemberton and Mash, 1978; Niesen *et al.*, 1986; Kurihara *et al.*, 1993, 1995; Arce *et al.*, 1996; Navarro-Espinosa *et al.*, 2010; Lai *et al.*, 2014).

^dParameters estimated from water+NaCl, methanol+water+NaCl and ethanol+water+NaCl VLE data (Clarke and Glew, 1985; Gmehling, 1997; Yang and Lee, 1998; Jödecke *et al.*, 2005), fixing MeOH+EtOH, MeOH+H₂O and EtOH+H₂O parameters determined previously^{abc}.

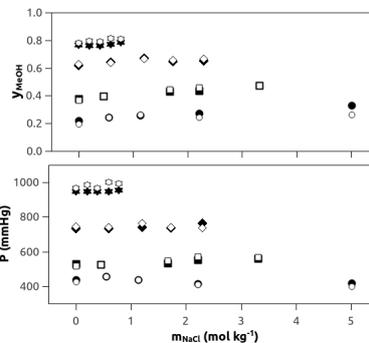


Fig. 1. Vapor-liquid equilibrium diagrams for methanol(1)+water(2)+NaCl(3) at 314.6 K; solid symbols experimental (Jödecke *et al.*, 2005) and open symbols: UNIQUAC this work: ● and ○, $x_1^i=0.0328$; ▲ and △, $x_1^i=0.0789$; ■ and □, $x_1^i=0.216$; ▼ and ▽, $x_1^i=0.466$.

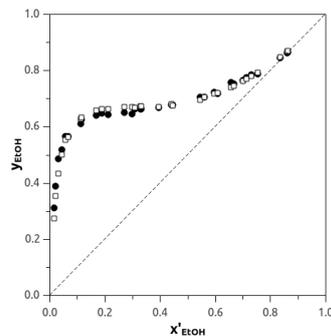


Fig. 2. VLE y-x diagram for the system ethanol(1)+water(2)+NaCl(3) at 700 mmHg; 32 experimental points with salt mole fraction in the range of 0.001-0.1; ● experimental data (Gmehling, 1997); ○ calculated values with UNIQUAC (this work).

III. CONCLUSIONS

The coherence of the developed programs has been verified via comparison with the parameters estimated for the same data set, confirming the reliability of the Levenberg-Marquardt routines implemented.

The results of the correlation program for mixtures are also efficient and analysis of the deviations allows the evaluation of the thermodynamic consistence of the experimental data. This qualification of the data may be useful for their application, i.e. for the development of models, and design and operation of processes.

The developed tool of calculation may be applied in problems of simulation and optimization of processes, using inclusive the visual recourses, which facilitates the interaction with the users. Furthermore, new correlation programs may also be developed to describe other thermodynamic and physical-chemistry properties, since Levenberg-Marquardt has been properly implemented.

These new salt species structural parameters demonstrated also to be flexible for the data correlation and coherent to respect to order of magnitude. The electrostatic contribution has not been considered for VLE calculations. The original form of the UNIQUAC model demonstrated to be feasible with the molecular approach for strong electrolyte species in mixed solvents systems.

NOMENCLATURE

a_{ij}	UNIQUAC interaction parameters
A, B, C	Antoine constants or activity coefficient parameters
\underline{A}	approximation of the Hessian matrix of the function Φ
calcd	calculated value
\underline{e}	vector of the residuals
e_i	residue of point i , $e_i = y_i - f_i(\underline{X}, \underline{\theta})$
exptl	experimental value
G^E, \bar{G}_i^E	molar excess Gibbs energy and partial molar excess Gibbs energy of species i
M	number of experimental data points or atomic mass or molecular mass
m_i	molality of species i
n, n_i	total number of moles and number of moles of species i
NRTL	<i>Non Random Two-Liquid</i>
OF	objective function
P	total pressure
\underline{P}	any positive definite matrix
P_i^{sat}	vapor pressure of species i
\underline{q}	gradient of Φ or UNIQUAC surface area parameter
r, q	volume and surface area parameter
R	universal ideal gas constant
T	temperature
VLE	<i>Vapor-Liquid Equilibrium</i>
\underline{X}	matrix of the independent variables
x_i, y_i	mole fraction of the component i in the liquid and vapor phase

x_i	salt free mole fraction of the component i in the liquid phase
\underline{y}	vector of the dependent variables
y_i	mole fraction of the component i in the vapor phase

Greek letters

ΔP	percent average deviation, defined as $100/M \sum_{i=1}^M (P_{\text{expt},i} - P_{\text{calcd},i} / P_{\text{expt},i})$
Δy_i	absolute average deviation, defined as $1/M \sum_{i=1}^M y_{1,\text{expt},i} - y_{1,\text{calcd},i} $
ε	a positive small number
γ_i	activity coefficient of the component i
$\underline{\theta}$	vector of the parameters
$\underline{\theta}_1$	vector of the parameters, initial guess
$\underline{\theta}_i$	vector of the parameters at iteration i
ρ	value of the step length
λ	Marquadt parameter
\underline{v}	vector in the direction of the proposed step
Φ	objective function
Φ_1	objective function at the iteration 1
$\Psi^{(1)}$	objective function at $\underline{\theta}_1 + \rho^{(1)} \underline{v}$

REFERENCES

Abrams, D.S. and J.M. Prausnitz, "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems," *AIChE J.*, **21**, 116-128 (1975).

Arce, A., J. Martínez-Ageitos and A. Soto, "VLE for water + ethanol + 1-octanol mixtures. Experimental measurements and correlations," *Fluid Phase Equil.*, **122**, 117-129 (1996).

Bard, Y., *Nonlinear Parameter Estimation*, Academic Press, New York (1974).

Barker, J.A., "Determination of Activity Coefficients from Pressure Total Measurements," *Austral. J. Chem.*, **6**, 207-210 (1953).

Boublik, T., V. Fried and E. Hála, *The Vapor Pressure of Pure Substances*, Elsevier, Amsterdam (1984).

Camacho-Camacho, L.E., L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis and Z. Martínez-Ramírez, "New isothermal vapor-liquid equilibria for the CO₂ + n-nonane, and CO₂ + n-undecane systems," *Fluid Phase Equilibria*, **259**, 45-50 (2007).

Clarke, E.C. and D.N. Glew, "Evaluation of the Thermodynamic Functions for Aqueous Sodium Chloride from Equilibrium and Calorimetric Measurements below 154 °C," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 2, 489-610 (1985).

Fox, L., *An Introduction to Numerical Linear Algebra*, Oxford Univ. Press (Clarendon), London and New

- York (1964).
- Fredenslund, A., J. Gmehling and P. Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam (1977).
- Gmehling, J., *Dortmund Data Bank (DDB) – electrolytes (ELE)*. Oldenburg, Germany: DDBST GmbH (1997).
- Haghtalab, A. and K. Peyvandi, "Electrolyte-UNIQUAC-NRF model for the correlation of the mean activity coefficient of electrolyte solutions," *Fluid Phase Equilibria*, **281**, 163–171 (2009).
- Jödecke, M., A.P.S. Kamps and G. Maurer, "Experimental Investigation of the Influence of NaCl on the Vapor-Liquid Equilibrium of CH₃OH + H₂O," *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 138-141 (2005).
- Kikic, I., M. Fermeglia and P. Rasmussen, "UNIFAC Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent-Salt Systems," *Chemical Eng. Science*, **46**, 2775-2780 (1991).
- Kojima, K. and K. Tochigi, *Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG*, Elsevier, Amsterdam (1979).
- Kurihara, K. M. Nakamichi and K. Kojima, "Isobaric vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + water and the three constituent binary systems," *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 446-449 (1993).
- Kurihara, K., T. Minoura, K. Takeda and K. Kojima, "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol+Water, Methanol+Water, and Ethanol + Water," *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 679-684 (1995).
- Lai, H.S., Y. Lin and C.-H. Tu, "Isobaric (vapor + liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol + water + 1,3-propanediol) and three constituent binary systems at P = 101.3 kPa," *J. Chem. Thermod.*, **68**, 13-19 (2014).
- Lazzús, J.A., "Optimization of activity coefficient models to describe vapor-liquid equilibrium of (alcohol + water) mixtures using a particle swarm algorithm," *Comp. and Mathem. with Applicat.*, **60**, 2260–2269 (2010).
- Levenberg, K., "A method for the solution of certain nonlinear problems in least squares," *Quart. Appl. Math.*, **2**, 164-168 (1944).
- Loeche, J.R. and M.D. Donohue, "Recent advances in modeling thermodynamic properties of aqueous strong electrolyte systems," *AIChE J.*, **43**, 1, 180–195 (1997).
- Macedo, E.A., P. Skovborg and P. Rasmussen, "Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures," *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 875-882 (1990).
- Maquardt, D.W., "An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters," *SIAM J.*, **11**, 431-441 (1963).
- Navarro-Espinosa, I.R., C.A. Cardona and J.A. López, "Experimental measurements of vapor-liquid equilibria at low pressure: Systems containing alcohols, esters and organic acids," *Fluid Phase Equil.*, **287**, 141-145 (2010).
- Niesen, V., A. Palavra, A.J. Kidnay and V.F. Yesavage, "An apparatus for vapor-liquid equilibrium at elevated temperatures and pressures and selected results for the water-ethanol and methanol-ethanol systems," *Fluid Phase Equil.*, **31**, 283-298 (1986).
- Pemberton, R.C. and C.J. Mash, "Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures II. Vapour pressures and excess Gibbs energies for water + ethanol at 303.15 to 363.15 K determined by an accurate static method," *J. Chem. Thermodynamics*, **10**, 867-888 (1978).
- Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler and E.G. Azevêdo, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall (1999).
- Soujanya, J., B. Satyavathi and T.E. Vittal Prasad, "Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures," *J. Chem. Thermod.*, **42**, 621-624 (2010).
- Thomsen, K., M.C. Iliuta and P. Rasmussen, "Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems," *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 3631–3647 (2004).
- Yang, S. and C.S. Lee, "Vapor-Liquid Equilibria of Water + Methanol in the Presence of Mixed Salts," *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 558-561 (1998).
- Yao, J., H. Li and S. Han, "Vapor-liquid equilibrium data for methanol-water-NaCl at 45°C," *Fluid Phase Equil.*, **162**, 253-260 (1999).

APÊNDICE B – Requisitos para Executar os Programas Desenvolvidos

Os programas desenvolvidos podem ser executados nos principais sistemas operacionais: Windows® (windows.microsoft.com), Ubuntu® (ubuntu.com) e, também, em Mac OS X® (apple.com). As seções seguintes apresentam os requisitos necessários em cada sistema operacional juntamente com um exemplo.

B.1 Requisitos Gerais

Os requisitos gerais para a execução dos programas desenvolvidos são:

- a) *Python* versão 2.7 (<<https://www.python.org/>>);
- b) *NumPy* (<<http://www.numpy.org/>>);
- c) *SciPy* (<<http://scipy.org/>>);
- d) *Matplotlib* (<<http://matplotlib.org/>>);
- e) *Qt* e *PySide* (<<http://qt-project.org/>>).

B.2 Requisitos para o Ubuntu®

B.2.1 Instalação e configuração

Todos os itens dos requisitos gerais (seção B.1) e específicos são instalados e configurados mediante os comandos, executados em linha de comando, a seguir:

- a) `sudo apt-get install python-numpy python-scipy;`
- b) `sudo apt-get install python-matplotlib python-pyside.`

B.2.2 Compilação e execução

Antes de executar o programa é necessário compilar o arquivo `Form.ui` para gerar o arquivo `ui_Form.py` e compilar o arquivo `Form.qrc` para gerar o arquivo `Form_rc.py`. Isto é feito em linha de comando, no diretório principal de cada programa, por meio dos comandos:

- a) `python-uic Form.ui -o ui_Form.py` (para ambos os programas);
- b) `python-rcc Form.qrc -o Form_rc.py` (apenas para o programa *JAFOSSMS*).

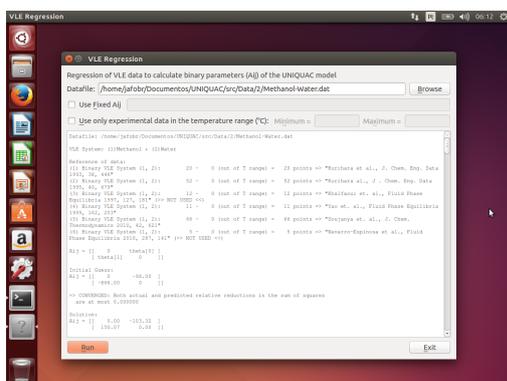
Depois destas etapas os programas podem ser executados, também, em linha de comando, por meio dos comandos:

- a) `python VLEregression.py` (para o programa *VLE Regression*);
- b) `python JAFOSMS.py` (para o programa *JAFOSMS*).

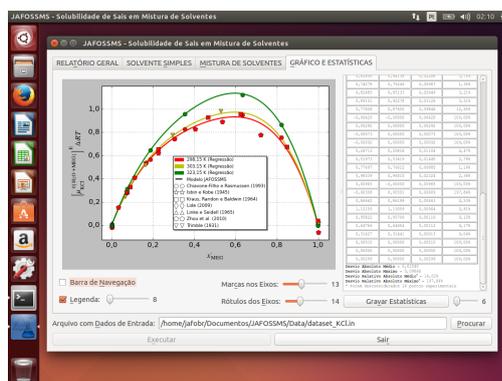
B.2.3 Exemplo

No *Ubuntu*[®] 14.04 LTS (32bits), foram instalados e configurados os requisitos citados na seção B.1 e, também, os citados na seção B.2. Após a compilação dos arquivos `Form.ui` e `Form.qrc` (apenas para o programa *JAFOSMS*), os programas foram executados, o que é ilustrado na Figura 61(a) e na Figura 61(b), a seguir:

Figura 61 – Programas *VLE Regression* e *JAFOSMS* no *Ubuntu*[®] 14.04 LTS.



(a) Programa *VLE Regression*.



(b) Programa *JAFOSMS*.

Fonte: O autor.

B.3 Requisitos para o Windows[®]

B.3.1 Instalação e configuração dos requisitos

Primeiramente, deve-se instalar todos os itens dos requisitos gerais (seção B.1), cujos executáveis podem ser encontrados nos respectivos portais. Após isso, é necessário, a instalação das seguintes bibliotecas Python, todas encontradas em <http://www.lfd.uci.edu/~gohlke/pythonlibs/>:

- a) *setuptools*;
- b) *six*;
- c) *python-dateutil*;
- d) *pyparsing*.

Em seguida, para facilitar a execução dos programas, adicione a variável de ambiente `Path`, os caminhos:

- a) `C:\Python27\`;
- b) `C:\Python27\Scripts\`;
- c) `C:\Python27\Lib\site-packages\PySide\`.

B.3.2 Compilação e execução

Antes de executar o programa é necessário compilar o arquivo `Form.ui` para gerar o arquivo `ui_Form.py` e compilar o arquivo `Form.qrc` para gerar o arquivo `Form_rc.py`. Isto é feito em linha de comando, no diretório principal de cada programa, por meio dos comandos:

- a) `python-uic Form.ui -o ui_Form.py` (para ambos os programas);
- b) `python-rcc Form.qrc -o Form_rc.py` (apenas para o programa *JAFOSSMS*).

Depois destas etapas os programas podem ser executados, também, em linha de comando, por meio dos comandos:

- a) `python VLEregression.py` (para o programa *VLE Regression*);
- b) `python JAFOSSMS.py` (para o programa *JAFOSSMS*).

B.3.3 Exemplo

No *Windows® 7 Home Basic* (32bits), foram instalados e configurados os requisitos citados na [seção B.1](#), ou seja, instalou-se, na ordem:

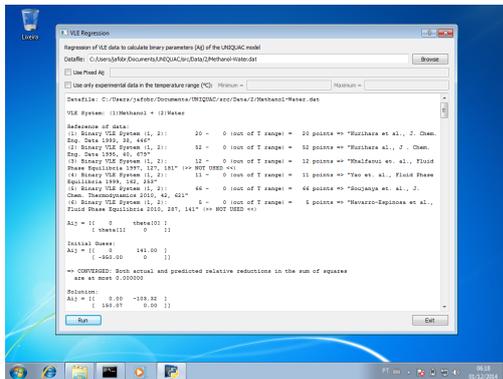
- a) `python-2.7.8.msi`;
- b) `numpy-1.9.0-win32-superpack-python2.7.exe`;
- c) `scipy-0.14.0-win32-superpack-python2.7.exe`;
- d) `matplotlib-1.4.0.win32-py2.7.exe`;
- e) `qt-opensource-windows-x86-mingw482\opengpodeml-5.3.1.exe`;
- f) `PySide-1.2.2.win32-py2.7.exe`.

Em seguida foram instalados ou requisitos citados na [seção B.3](#), ou seja, instalou-se, na ordem:

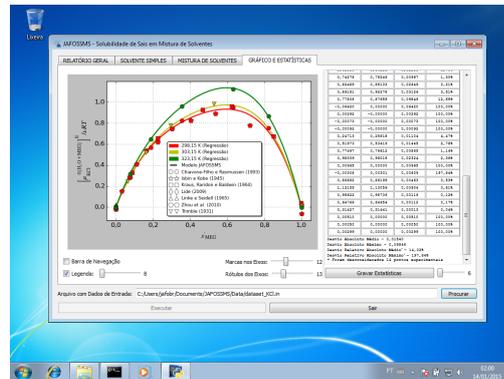
- a) `setuptools-3.8.1.win32-py2.7.exe`;
- b) `six-1.7.3.win32-py2.7.exe`;
- c) `python-dateutil-2.2.win32-py2.7.exe`;
- d) `pyparsing-2.0.2.win32-py2.7.exe`.

Após a configuração da variável de ambiente Path e a compilação dos arquivos Form.ui e Form.qrc (apenas para o programa JAFOSSMS), os programas foram executados, o que é ilustrado na Figura 62(a) e na Figura 62(b), a seguir:

Figura 62 – Programas VLE Regression e JAFOSSMS no Windows® 7 Home Basic.



(a) Programa VLE Regression.



(b) Programa JAFOSSMS.

Fonte: O autor.

B.4 Requisitos para o Mac OS X®

B.4.1 Instalação e configuração

Todos os itens dos requisitos gerais (seção B.1) e específicos são instalados e configurados mediante os instaladores encontrados nos respectivos portais. Podendo, ser utilizados, alternativamente aos arquivos .dmg e .pkg, os instaladores brew, easy_install e pip.

B.4.2 Compilação e execução

Antes de executar o programa é necessário compilar o arquivo Form.ui para gerar o arquivo ui_Form.py e compilar o arquivo Form.qrc para gerar o arquivo Form_rc.py. Isto é feito em linha de comando, no diretório principal de cada programa, por meio dos comandos:

- python-uic Form.ui -o ui_Form.py (para ambos os programas);
- python-rcc Form.qrc -o Form_rc.py (apenas para o programa JAFOSSMS).

Depois destas etapas os programas podem ser executados, também, em linha de comando, por meio dos comandos:

- python VLERegression.py (para o programa VLE Regression);
- python JAFOSSMS.py (para o programa JAFOSSMS).

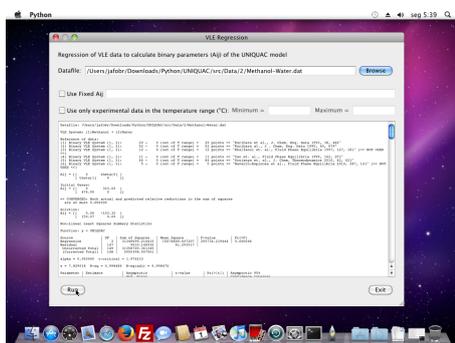
B.4.3 Exemplo

No *Mac OS X[®] 10.6 Snow Leopard* (32bits), foram instalados e configurados os requisitos citados na [seção B.1](#) e, também, os citados na [seção B.4](#), ou seja, instalou-se, na ordem:

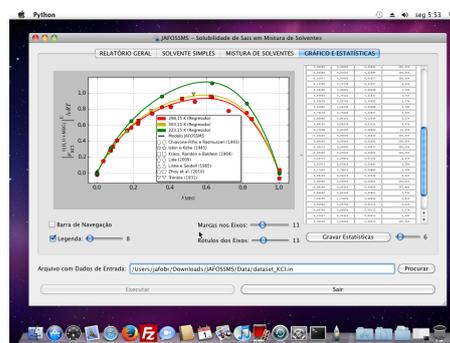
- python-2.7.8-macosx10.6.dmg;
- scipy-0.14.0-py2.7-python.org-macosx10.6.dmg;
- numpy-1.8.0-py2.7-python.org-macosx10.6.dmg;
- matplotlib-1.3.1-py2.7-python.org-macosx10.6.dmg;
- qt-opensource-mac-4.8.6-1.dmg;
- pyside-1.1.1-qt48-py27apple.pkg.

Após a compilação dos arquivos `Form.ui` e `Form.qrc` (apenas para o programa *JAFOSSMS*), os programas foram executados, o que é ilustrado na [Figura 63\(a\)](#) e na [Figura 63\(b\)](#), a seguir:

Figura 63 – Programas *VLE Regression* e *JAFOSSMS* no *Mac OS X[®] 10.6 Snow Leopard*.



(a) Programa *VLE Regression*.



(b) Programa *JAFOSSMS*.

Fonte: O autor.

APÊNDICE C – Programa *VLE Regression*

Neste apêndice, primeiramente, apresenta-se os códigos da interface gráfica do usuário (GUI), da biblioteca de modelos termodinâmicos e do programa principal. E, por último, explica-se a formatação do arquivo com dados de entrada. Todos estes itens, juntos, constituem o programa *VLE Regression*.

Os códigos apresentados aqui permitem recriar, a partir do conteúdo impresso, o arquivo original. Para que isso seja possível, é necessário que o texto impresso (incluindo os espaços à esquerda, na exata quantidade) seja gravado na forma de arquivo de texto sem formatação, com os respectivos nomes (exceto os de dados de entrada, onde, apenas, sugere-se que tenham a extensão `.dat`) e, OBRIGATORIAMENTE, com codificação UTF-8.

C.1 Interface Gráfica do Usuário

```

Form.ui
1  <?xml version="1.0" encoding="UTF-8"?>
2  <ui version="4.0">
3    <class>Form</class>
4    <widget class="QWidget" name="Form">
5      <property name="geometry">
6        <rect>
7          <x>0</x>
8          <y>0</y>
9          <width>800</width>
10         <height>600</height>
11        </rect>
12      </property>
13      <property name="windowTitle">
14        <string>VLE Regression</string>
15      </property>
16      <layout class="QVBoxLayout" name="verticalLayout">
17        <item>
18          <widget class="QLabel" name="label_Description">
19            <property name="text">
20              <string>Regression of VLE data to calculate binary parameters (Aij) of the UNIQUAC model
21            </string>
22            </property>
23          </widget>
24        </item>
25        <item>
26          <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_1">
27            <item>
28              <widget class="QLabel" name="label_Datafile">
29                <property name="text">
30                  <string>Datafile:</string>
31                </property>
32                <property name="buddy">
33                  <cstring>lineEdit_Datafile</cstring>

```

```

34     </property>
35 </widget>
36 </item>
37 <item>
38     <widget class="QLineEdit" name="lineEdit_Datafile"/>
39 </item>
40 <item>
41     <widget class="QPushButton" name="pushButton_Browse">
42         <property name="text">
43             <string>&Browse</string>
44         </property>
45     </widget>
46 </item>
47 </layout>
48 </item>
49 <item>
50     <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_2">
51         <item>
52             <widget class="QCheckBox" name="checkBox_FixedAij">
53                 <property name="text">
54                     <string>Use &Fixed Aij</string>
55                 </property>
56             </widget>
57 </item>
58 <item>
59             <widget class="QLineEdit" name="lineEdit_FixedAij">
60                 <property name="enabled">
61                     <bool>>false</bool>
62                 </property>
63             </widget>
64 </item>
65 </layout>
66 </item>
67 <item>
68     <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_3">
69         <item>
70             <widget class="QCheckBox" name="checkBox_TRange">
71                 <property name="text">
72                     <string>&Use only experimental data in the temperature range (°C):</string>
73                 </property>
74             </widget>
75 </item>
76 <item>
77             <widget class="QLabel" name="label_TMin">
78                 <property name="enabled">
79                     <bool>>false</bool>
80                 </property>
81                 <property name="text">
82                     <string>Mi&nimum =</string>
83                 </property>
84                 <property name="buddy">
85                     <cstring>lineEdit_TMin</cstring>
86                 </property>
87             </widget>
88 </item>
89 <item>
90             <widget class="QLineEdit" name="lineEdit_TMin">
91                 <property name="enabled">
92                     <bool>>false</bool>
93                 </property>

```

```
94     </widget>
95 </item>
96 <item>
97     <widget class="QLabel" name="label_TMax">
98         <property name="enabled">
99             <bool>>false</bool>
100     </property>
101     <property name="text">
102         <string>Ma&amp;ximum =</string>
103     </property>
104     <property name="buddy">
105         <cstring>lineEdit_TMax</cstring>
106     </property>
107 </widget>
108 </item>
109 <item>
110     <widget class="QLineEdit" name="lineEdit_TMax">
111         <property name="enabled">
112             <bool>>false</bool>
113     </property>
114 </widget>
115 </item>
116 </layout>
117 </item>
118 <item>
119     <widget class="QTextEdit" name="textEdit"/>
120 </item>
121 <item>
122     <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_4">
123         <item>
124             <widget class="QPushButton" name="pushButton_Run">
125                 <property name="text">
126                     <string>&amp;Run</string>
127                 </property>
128             </widget>
129         </item>
130         <item>
131             <spacer name="horizontalSpacer">
132                 <property name="orientation">
133                     <enum>Qt::Horizontal</enum>
134                 </property>
135                 <property name="sizeHint" stdset="0">
136                     <size>
137                         <width>40</width>
138                         <height>20</height>
139                     </size>
140                 </property>
141             </spacer>
142         </item>
143         <item>
144             <widget class="QPushButton" name="pushButton_Exit">
145                 <property name="text">
146                     <string>&amp;Exit</string>
147                 </property>
148             </widget>
149         </item>
150     </layout>
151 </item>
152 </layout>
153 </widget>
```

```

154 <tabstops>
155 <tabstop>lineEdit_Datafile</tabstop>
156 <tabstop>pushButton_Browse</tabstop>
157 <tabstop>checkBox_FixedAij</tabstop>
158 <tabstop>lineEdit_FixedAij</tabstop>
159 <tabstop>checkBox_TRange</tabstop>
160 <tabstop>lineEdit_TMin</tabstop>
161 <tabstop>lineEdit_TMax</tabstop>
162 <tabstop>textEdit</tabstop>
163 <tabstop>pushButton_Run</tabstop>
164 <tabstop>pushButton_Exit</tabstop>
165 </tabstops>
166 <resources/>
167 <connections/>
168 </ui>

```

C.2 Código Fonte da Biblioteca de Modelos Termodinâmicos

ThermodynamicModels.py

```

1 def UNIQUAC(r,q,a,x,T):
2     from numpy import inner,outer,log,exp,array
3     J = outer(1./inner(r,x),r)
4     L = outer(1./inner(q,x),q)
5     lnGammaC = 1-J+log(J)-5*q*(1-J/L+log(J/L))
6     tau = exp(outer(-1./T,a).reshape(T.shape+a.shape))
7     s = array([inner(xL_i,tau_i.T) for xL_i,tau_i in zip(x*L,tau)])
8     lnGammaR = q*(1-log(s)-array([inner(xLs_i,tau_i) for xLs_i,tau_i in zip(x*L/s,tau)]))
9     return exp(lnGammaC+lnGammaR)

```

C.3 Código Fonte do Programa Principal

VLEregression.py

```

1 #!/usr/bin/env python
2 # -*- coding: utf8 -*-
3 from __future__ import division
4 from PySide.QtGui import QApplication, QDialog, QDialog, QFileDialog
5 from PySide.QtCore import QFile, QTextStream
6 import sys
7 from numpy import *
8 import matplotlib.pyplot as plt
9
10 import ui_Form
11 import ThermodynamicModels
12 from numpy.f2py.auxfuncs import isarray
13
14 class Form(QDialog, ui_Form.Ui_Form):
15
16     def __init__(self):
17         super(Form, self).__init__()
18         self.setupUi(self)
19         self.textEdit.setStyleSheet('font: 8pt "Courier";')
20         self.checkBox_FixedAij.stateChanged.connect(self.toggleCheckBox_FixedAij)
21         self.checkBox_TRange.stateChanged.connect(self.toggleCheckBox_TRange)
22         self.pushButton_Browse.clicked.connect(self.browse)

```

```

23     self.pushButton_Run.clicked.connect(self.runCalculations)
24     self.pushButton_Exit.clicked.connect(self.exitProgram)
25     self.show()
26
27     def toggleCheckBox_FixedAij(self):
28         flag = self.checkBox_FixedAij.isChecked()
29         self.lineEdit_FixedAij.setEnabled(flag)
30
31     def toggleCheckBox_TRange(self):
32         flag = self.checkBox_TRange.isChecked()
33         self.label_TMin.setEnabled(flag)
34         self.label_TMax.setEnabled(flag)
35         self.lineEdit_TMin.setEnabled(flag)
36         self.lineEdit_TMax.setEnabled(flag)
37
38     def browse(self):
39         self.textEdit.clear()
40         fName, _ = QFileDialog.getOpenFileName(self, 'Filename of the dataset', '.',
41         'Dataset (*.dat);;All files (*.*)')
42         if fName:
43             self.lineEdit_Datafile.setText(fName)
44         return
45
46     def runCalculations(self):
47         fName =self.lineEdit_Datafile.text()
48         if fName.strip() == '':
49             return
50         if not QFile(fName).exists:
51             return
52         self.nl_regression(fName)
53
54     def exitProgram(self):
55         self.close()
56
57     def printText(self, text):
58         self.textEdit.insertPlainText(text.decode('utf-8'))
59
60     def nl_regression(self,fName):
61         import scipy.stats as stats
62         import scipy.optimize as optimize
63         self.textEdit.clear()
64         def readData(stream):
65             return stream.readLine().split('#')[0].split()
66         f=QFile(fName)
67         f.open(QFile.ReadOnly | QFile.Truncate | QFile.Text)
68         stream = QTextStream(f)
69         self.printText('Datafile: {} \n \n'.format(fName))
70         Comp = readData(stream)
71         NComp = len(Comp)
72         self.printText('VLE System: ')
73         for i in range(NComp-1):
74             self.printText('{} {} + '.format(i+1, Comp[i]))
75         self.printText('{} {} \n \n'.format(NComp, Comp[-1]))
76         EqAntoine, r, q = [], [], []
77         for i in range(NComp):
78             EqAntoine_i = []
79             NEqs = int(readData(stream)[0])
80             if NEqs == 0:
81                 EqAntoine.append(0.)
82             else:

```

```

83         for j in range(NEqs): EqAntoine_i.append(map(float, readData(stream)))
84         EqAntoine.append(EqAntoine_i)
85     for eq in EqAntoine:
86         if eq != 0.:
87             if len(eq)>1:
88                 T0 = None
89                 for i in range(len(eq)-1):
90                     T1, T2, T3, T4 = eq[i][-2], eq[i][-1], eq[i+1][-2], eq[i+1][-1]
91                     if i>0:
92                         eq[i-1][-1] = T0
93                         T0 = (T2*(T4-T3)+T3*(T2-T1))/((T4-T3)+(T2-T1))
94                     eq[-2][-1] = T0
95                     eq[-1][-2] = T0
96     for i in range(NComp):
97         line = map(float,readData(stream))
98         r.append(line[0]); q.append(line[1])
99     r, q = array(r), array(q)
100    x, y, PExp, TExp = [], [], [], []
101    for i in range(NComp):
102        x.append([])
103        y.append([])
104    self.printText('Reference of data:\n')
105    NRef, Refs = 1, []
106    while not stream.atEnd():
107        notUse = int(readData(stream)[0])
108        ref = stream.readLine().split('#')[0].strip()
109        SysOrder = map(lambda x: int(x)-1,readData(stream))
110        NPoints = SysOrder.pop()+1
111        SysType = len(SysOrder)
112        NOutOfRange = 0
113        for _ in range(NPoints):
114            line = map(float,readData(stream))
115            if notUse:
116                continue
117            if self.checkBox_TRange.isChecked():
118                if line[-1] < float(self.lineEdit_TMin.text()) or line[-1] > float(
119                    self.lineEdit_TMax.text()):
120                    NOutOfRange += 1
121                    continue
122            for i in range(SysType-1):
123                x[SysOrder[i]].append(line[i])
124                y[SysOrder[i]].append(line[i+SysType-1])
125            x[SysOrder[SysType-1]].append(1.-sum(line[0:SysType-1]))
126            y[SysOrder[SysType-1]].append(1.-sum(line[SysType-1:2*SysType-2]))
127            for i in set(range(NComp))-set(SysOrder):
128                x[i].append(0.)
129                y[i].append(0.)
130            PExp.append(line[-2])
131            TExp.append(line[-1])
132            Refs.append(NRef)
133        if notUse:
134            txtNoUsed = ' (>> NOT USED <<)'
135        else:
136            txtNoUsed = ''
137        if SysType < 1:
138            self.printText('\n=> ERROR: SysType < 2')
139        elif SysType == 2:
140            self.printText('{:<35}'.format('{}') Binary VLE System {}:'.format(NRef,
141                tuple(array(SysOrder)+1)))
142        elif SysType == 3:

```

```

143         self.printText('{:<35}'.format('{} Ternary VLE System {}'.format(NRef,
144             tuple(array(SysOrder)+1))))
145     elif SysType == 4:
146         self.printText('{:<35}'.format('{} Quaternary VLE System {}'.format(NRef,
147             tuple(array(SysOrder)+1))))
148     elif SysType > 4:
149         self.printText('{:<35}'.format('{} {}-nary VLE System {}'.format(SysType,
150             tuple(NRef,array(SysOrder)+1))))
151     self.printText('{:4g} - {:4g} (out of T range) = {:4g} points => {}-{}\n'.format(
152         NPoints, NOutOfRange, NPoints-NOutOfRange, ref, txtNoUsed))
153     NRef += 1
154 f.close()
155 x, y = array(x).T, array(y).T
156 PExp, TExp, NRef = array(PExp), array(TExp), array(NRef)
157 PSat = []
158 for T in TExp:
159     PSat_i = []
160     for i in range(NComp):
161         if type(EqAntoine[i])==float: PSat_i.append(0.)
162     else:
163         eqUsed = False
164         for eq in EqAntoine[i]:
165             A, B, C, T1, T2 = eq
166             if T1<=T<T2:
167                 PSat_i.append(10**(A-B/(C+T)))
168                 eqUsed = True; break
169         if eqUsed: continue
170         self.printText('\n=> ERROR: Impossible to calculate PSat')
171         self.printText(' without Antoine Equation ({} for T = {} °C.' \
172             .format(Comp[i], T))
173         return
174     PSat.append(PSat_i)
175 PSat = array(PSat)
176 TExp += 273.15 # °C => K
177 theta_fixed_i, theta_fixed = [], []
178 def f_LCtoI(l,c,n):
179     a = l*n+c
180     return a-a/(n+1)-1
181 def f_ItoLC(i,n):
182     l = i/(n-1); c = i%(n-1)
183     if c>=l:
184         c+=1
185     return l, c
186 if self.checkBox_FixedAij.isChecked():
187     for value in self.lineEdit_FixedAij.text().split(','):
188         lin, col, num = map(eval, value.split())
189         theta_fixed_i.append(f_LCtoI(lin-1, col-1, NComp))
190         theta_fixed.append(num)
191 theta_i = sorted(set(range(NComp*(NComp-1))-set(theta_fixed_i))
192 def f(X, *theta):
193     for i, num in zip(theta_i, theta): a[f_ItoLC(i, NComp)] = num
194     gamma = ThermodynamicModels.UNIQUAC(r, q, a, X, TExp)
195     return array(map(sum, X*gamma*PSat))
196 def plus_minus(a,b):
197     return a-b, a+b
198 theta0 = (random.rand(NComp*(NComp-1)-len(theta_fixed))*2000-1000.).astype(int).astype(
199     float)
200 N, P = x.shape[0], theta0.shape[0]
201 a = zeros((NComp, NComp))
202 for i, num in zip(theta_fixed_i, theta_fixed):

```

```

203     a[f_ItoLC(i,NComp)] = num
204 self.printText('\nAij = [[')
205 idx = 0
206 for i in range(NComp):
207     for j in range(NComp):
208         if i == j: self.printText('{:^10}'.format(0))
209         else:
210             k = f_LCtoI(i,j,NComp)
211             if k in theta_fixed_i:
212                 self.printText('{:^10}'.format('{:7.2f}'.format(theta_fixed[
213                     theta_fixed_i.index(k)])))
214             else:
215                 self.printText('{:^10}'.format('theta[{}]' .format(idx)))
216                 idx += 1
217         if i < NComp-1:
218             self.printText('\n      [')
219 self.printText(']]\n\nInitial Guess:\nAij = [[')
220 l = 0
221 for i in range(NComp):
222     for j in range(NComp):
223         if i == j: self.printText('{:^10}'.format(0))
224         else:
225             k = f_LCtoI(i, j, NComp)
226             if k in theta_fixed_i:
227                 self.printText('{:^10}'.format('{:7.2f}'.format(theta_fixed[
228                     theta_fixed_i.index(k)])))
229             else:
230                 self.printText('{:^10}'.format('{:7.2f}'.format(theta0[l])))
231                 l += 1
232         if i < NComp-1:
233             self.printText('\n      [')
234 self.printText(']]\n')
235 try:
236     theta_optimum, cov_theta_optimum, _, errmsg, _ = optimize.curve_fit(f, x, PExp, theta0,
237         full_output=1)
238 except:
239     self.printText('\n=> NOT CONVERGED: {}'\n'.format(sys.exc_info()[0]))
240     self.printText('\n=> TRY RUNNING AGAIN OR ADD/REMOVE ELV SYSTEMS !!!')
241     return
242 self.printText('\n=> CONVERGED: {}'\n\nSolution:\nAij = [['.format(errmsg))
243 for i in range(NComp):
244     for j in range(NComp):
245         self.printText('{:^10}'.format('{:7.2f}'.format(a[i,j])))
246     if i < NComp-1:
247         self.printText('\n      [')
248 self.printText(']]\n')
249 if type(cov_theta_optimum) == float:
250     self.printText('\n=> COVARIANCE MATRIX IS INFINITE!\n')
251     return
252 PExp_optimum = f(x, *theta_optimum)
253 # Total Sum of Squares (TSS)
254 TSS_corrected = ((PExp-PExp.mean())**2).sum()
255 TSS_uncorrected = (PExp**2).sum()
256 # Residual Sum of Squares (RSS) or Sum of Squared Residuals (SSR) or
257 # Sum of Squared Errors of Prediction (SSE)
258 RSS = ((PExp-PExp_optimum)**2).sum()
259 # Explained Sum of Squares (ESS)
260 ESS_uncorrected = TSS_uncorrected-RSS
261 # Mean Total Sum of Squares
262 MST_corrected = TSS_corrected/(N-1)

```

```

263 # Mean Residual Sum of Squares
264 MSR = RSS/(N-P)
265 # Mean Explained Sum of Squares
266 MSE_uncorrected = ESS_uncorrected/P
267 alpha = 0.05
268 F_critical_uncorrected = stats.f.isf(alpha, N-P, P)
269 F_value_uncorrected = MSE_uncorrected/MSR
270 Pr_F_value_uncorrected = stats.f.sf(F_value_uncorrected, N-P, P)
271 s = sqrt(MSR)
272 R2 = 1-RSS/TSS_corrected
273 R2_bar = 1-MSR/MST_corrected
274 ASE = sqrt(cov_theta_optimum.diagonal())
275 corr_theta_optimum = (cov_theta_optimum/ASE).T/ASE
276 t_critical = stats.t.isf(alpha/2, N-P)
277 t_value = theta_optimum/ASE
278 Pr_tvalue = stats.t.sf(abs(t_value), N-P)*2
279 CI_theta = plus_minus(theta_optimum, t_critical*ASE)
280 self.printText('\nNon-Linear Least Squares Summary Statistics\n\n')
281 self.printText('Function: y = {0}\n\n'.format('UNIQUAC'))
282 self.printText('Source          | DF   | Sum of Squares   | Mean Square      |'
283               ' F-value          | Pr(>F)\n\n')
284 self.printText('Regression          | {0:4d} | {1:16.6f} | {2:16.6f} | {3:12.6f} |'
285               ' {4:8.6f}\n'.format(P, ESS_uncorrected, MSE_uncorrected, F_value_uncorrected,
286               Pr_F_value_uncorrected))
287 self.printText('Residual            | {0:4d} | {1:16.6f} | {2:16.6f} |\n'.format(N-P, RSS,
288               MSR))
289 self.printText(' Uncorrected Total | {0:4d} | {1:16.6f} | \n'.format(N, TSS_uncorrected))
290 self.printText(' (Corrected Total) | {0:4d} | {1:16.6f} | \n\n'.format(N-1, TSS_corrected))
291 self.printText('alpha = {0:8.6f}  t-critical = {1:8.6f}\n\n'.format(alpha, t_critical))
292 self.printText('s = {0:8.6f}  R-sq = {1:8.6f}  R-sq(adj) = {2:8.6f}\n\n'.format(s, R2,
293               R2_bar))
294 self.printText('Parameter | Estimate          | Asymptotic          | t-value          |'
295               ' Pr(>|t|) | Asymptotic {0:2.0%}\n'.format(1-alpha))
296 self.printText('          |                   | Std. Error          |                   |'
297               '          | Confidence Interval\n\n')
298 self.printText('          |                   |                   |                   |'
299               '          | Lower              | Upper\n\n')
300 for i in range(P):
301     self.printText('{0:10s}| {1:16.6f} | {2:20.6f} | {3:12.6f} | {4:8.6f} | {5:23.6f} |'
302                   ' {6:23.6f}\n'.format('theta[{}]' .format(i), theta_optimum[i], ASE[i], t_value[i],
303                   Pr_tvalue[i], CI_theta[0][i], CI_theta[1][i]))
304 self.printText('\nParameter | Correlation Matrix\n          ')
305 for i in range(P):
306     self.printText('{0:11s}'.format(' | theta[{}]' .format(i)))
307 for i in range(P):
308     self.printText('\n{0:10s}'.format('theta[{}]' .format(i)))
309     for j in range(P):
310         self.printText(' | {0:9.6f}'.format(corr_theta_optimum[i][j]))
311 Gamma = ThermodynamicModels.UNIQUAC(r, q, a, x, TExp)
312 PCalc = array(map(sum, x*Gamma*PSat))
313 dP = abs(PExp-PCalc)
314 yCalc = ((x*Gamma*PSat).T/array(map(sum, x*ThermodynamicModels.UNIQUAC(r, q, a, x, TExp)*
315               PSat))).T
316 dy = abs(y-yCalc)
317 sum_dyRel, yNull = [], []
318 for i in range(NComp-1):
319     sum_dyRel.append(0.)
320     yNull.append(0)
321 for i in range(N):
322     for j in range(NComp-1):

```

```

323         if y[i,j] == 0.:
324             yNull[j] += 1
325         else:
326             sum_dyRel[j] += dy[i,j]/y[i,j]
327     for i in range(NComp-1):
328         self.printText('\n\nMaximum deviation of y{} = {:.6f}\n'.format(i+1, max(dy[:,i])))
329         self.printText('Average absolute deviation of y{} = {:.6f}\n'.format(i+1,
330             sum(dy[:, i])/N))
331         self.printText('Average relative deviation of y{} ({} null points) = {:.5.2%}'.format(
332             i+1, yNull[i], sum_dyRel[i]/N))
333     self.printText('\n\nMaximum deviation of Pressure = {:.7.2f}\n'.format(max(dP)))
334     self.printText('Average absolute deviation of Pressure = {:.7.2f}\n'.format(sum(dP)/N))
335     self.printText('Average relative deviation of Pressure = {:.5.2%}\n\nReference '.format(
336         sum(dP/PExp)/N))
337     for i in range(NComp-1):
338         self.printText(' | x{}          '.format(i+1))
339     for i in range(NComp-1):
340         self.printText(' | y{}Exp    - y{}Calc    = abs(dy{}0) '.format(i+1))
341     self.printText(' | PExp      - PCalc      = abs(dP) (mmHg) | TExp (°C)\n')
342     for i in range(N):
343         self.printText(' | ^10{} '.format(Refs[i]))
344         for j in range(NComp-1): self.printText(' | {:.8f} '.format(x[i, j]))
345         for j in range(NComp-1):
346             self.printText(' | {:.8f} - {:.8f} = {:.8f} '. \
347                 format(y[i,j], yCalc[i,j], dy[i,j]))
348         self.printText(' | {:.9.2f} - {:.9.2f} = {:.9.2f}          | {:.7.3f}\n'. \
349             format(PExp[i], PCalc[i], dP[i], TExp[i]-273.15))
350     self.printText('\n Gamma1  | ')
351     for i in range(NComp-1):
352         self.printText('Gamma{}  | '.format(i+2))
353     for i in range(NComp):
354         self.printText('PSat{}  | '.format(i+1))
355     self.printText('PExp  | T (°C)\n')
356     for i in range(N):
357         for j in range(NComp):
358             self.printText(' | {:.9.5f} | '.format(Gamma[i,j]))
359         for j in range(NComp):
360             self.printText(' | {:.9.2f} | '.format(PSat[i,j]))
361         self.printText(' | {:.7.2f} | {:.7.3f}\n'.format(PExp[i], TExp[i]-173.15))
362     return
363
364
365 def main():
366     app = QApplication(sys.argv)
367     _ = Form()
368     sys.exit(app.exec_())
369
370
371 if __name__ == '__main__':
372     main()

```

C.4 Arquivo com Dados de Entrada

Para melhor compreensão do formato do arquivo com dados de entrada, e também como base para a criação de novos arquivos, é apresentado, a seguir, uma listagem do

arquivo Dados.dat que contém os dados para o metanol e o etanol:

```

                                Dados.dat
1  Methanol Ethanol
2  2 # DDB Componente Number (CN) 110
3  8.08097 1582.27 239.700 15 100 # Taverage=(T2*(T4-T3)+T3*(T2-T1))/((T4-T3)+(T2-T1))
4  7.97010 1521.23 233.970 65 214
5  2 # DDB Componente Number (CN) 11
6  8.20417 1642.89 230.341 -57 80 # Taverage=(T2*(T4-T3)+T3*(T2-T1))/((T4-T3)+(T2-T1))
7  7.68117 1332.04 199.177 77 243
8  1.4311 1.4320 # DDB CN 110
9  2.1055 1.9720 # DDB CN 11
10 0 # noUse (0 to use and 1 don'T use)
11 "Niesen et. al., Fluid Phase Equilibria 1986, 31, 283" # Reference
12 1 2 12 # Index1 Index2 Index3 NumberOfPoints
13 0.161 0.225 1848.90 100. # x1 y1 P(mmHg) T(°C).
14 0.428 0.529 2086.67 100. # Used P(mmHg)=(760/101.325)*P(kPa)
15 0.591 0.691 2262.19 100.
16 0.828 0.878 2488.70 100.
17 0.948 0.967 2601.96 100.
18 1.000 1.000 2647.72 100.
19 0.000 0.000 5701.97 140.
20 0.420 0.502 6658.30 140.
21 0.580 0.646 7060.33 140.
22 0.829 0.865 7717.38 140.
23 0.950 0.959 7998.66 140.
24 1.000 1.000 8127.67 140.
25 0 # noUse (se and 1 don'T use)
26 "Kurihara et al., J. Chem. Eng. Data 1993, 38, 446" # Reference
27 1 2 11 # Index1 Index2 Index3 NumberOfPoints
28 0.074 0.119 760. 77.11 # x1 y1 P(mmHg) T(°C).
29 0.113 0.177 760. 76.48 # Used P(mmHg)=(760/101.325)*P(kPa) and T(°C)=T(K)-273.15
30 0.195 0.292 760. 75.21
31 0.238 0.349 760. 74.53
32 0.329 0.459 760. 73.20
33 0.424 0.561 760. 71.83
34 0.529 0.663 760. 70.35
35 0.581 0.709 760. 69.68
36 0.682 0.792 760. 68.32
37 0.717 0.818 760. 67.91
38 0.935 0.963 760. 65.26

```

Neste arquivo, a separação entre itens deve ser feita com espaços ou tabulações e, os comentários devem ser precedidos pelo caractere #. A linha 1 informa os componentes presentes. As linhas de 2 a 7 informam para cada componente, primeiro, o número de equações de Antoine utilizadas para cada componente e, em seguida, as respectivas constantes destas equações com sua faixa de temperatura. Caso queira-se desprezar a pressão de saturação, usa-se o valor 0 para número de equações. Portanto, caso isto seja usado, não se acrescenta as linhas que corresponderiam as respectivas equações de Antoine para este componente. As linhas 8 e 9 informam os parâmetro r e q do modelo UNIQUAC. A seguir são informados os dados de equilíbrio, isto é feito da seguinte forma: na primeira linha (linhas 10 e 25) é utilizada o valor 0 caso os dados desta referência devam ser usados, senão, usa-se 1; na segunda linha (linhas 11 e 26) cita-se a referência bibliográfica dos

dados; na terceira linha (12 e 27) informa-se os índices relativos aos componentes (1 para metanol e 2 para etanol, neste exemplo) presentes nos dados de equilíbrio e em que ordem eles aparecem e, o número de pontos experimentais; as linhas seguintes (de 13 a 24 e de 28 a 38) informam os dados experimentais, propriamente ditos, iniciando pelos dados da composição de equilíbrio da fase líquida e depois da fase vapor, cada fase com menos um componente (que será calculado em função dos dados informados) e na ordem com que foram apresentados pelos índices na linha anterior, e terminando com a pressão (em mmHg) e com a temperatura (em °C). Todos os dados numéricos de ponto flutuante devem utilizar ponto (.) como ponto decimal.

APÊNDICE D – Programa *JAFOSSMS*

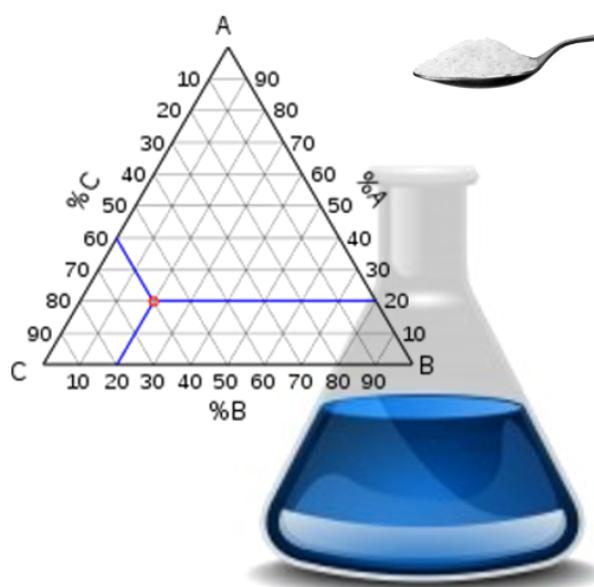
Neste apêndice, primeiramente, apresenta-se o ícone do programa (Figura 64) e os códigos do arquivo *Qt Resource*, da interface gráfica, do *widget* do *matplotlib* (componente da GUI, especificamente: a área do gráfico) e do programa principal. E, por último, explica-se a formatação dos arquivos com dados de entrada. Todos estes itens, juntos, constituem o programa *JAFOSSMS*.

Os códigos apresentados aqui permitem recriar, a partir do conteúdo impresso, o arquivo original. Para que isso seja possível, é necessário que o texto impresso (incluindo os espaços à esquerda, na exata quantidade) seja gravado na forma de arquivo de texto sem formatação, com os respectivos nomes (exceto os de dados de entrada, onde, apenas, sugere-se que tenham as extensões *.in* e *.dat* respectivamente para principal e para específico) e, OBRIGATORIAMENTE, com codificação UTF-8.

D.1 Ícone do Programa

A Figura 64 ilustra a imagem do ícone do programa *JAFOSSMS*. Esta, para poder ser utilizada no programa *JAFOSSMS*, deverá ser copiada e gravada como arquivo de imagem do tipo *Portable Network Graphics* (PNG) com tamanho de 512x512 pontos e, com nome: *JAFOSSMS.png*.

Figura 64 – Ícone do Programa *JAFOSSMS*.



Fonte: O autor.

D.2 Código Fonte do Arquivo *Qt Resource*

Form.qrc

```

1 <RCC>
2     <qresource>
3         <file>JAFOSMS.png</file>
4     </qresource>
5 </RCC>

```

D.3 Código Fonte da Interface Gráfica do Usuário

Form.ui

```

1 <?xml version="1.0" encoding="UTF-8"?>
2 <ui version="4.0">
3     <class>Form</class>
4     <widget class="QWidget" name="Form">
5         <property name="geometry">
6             <rect>
7                 <x>0</x>
8                 <y>0</y>
9                 <width>835</width>
10                <height>445</height>
11            </rect>
12        </property>
13        <property name="sizePolicy">
14            <sizepolicy hsize="Minimum" vsize="Minimum">
15                <horstretch>0</horstretch>
16                <verstretch>0</verstretch>
17            </sizepolicy>
18        </property>
19        <property name="windowTitle">
20            <string>JAFOSMS - Solubilidade de Sais em Mistura de Solventes</string>
21        </property>
22        <property name="windowIcon">
23            <iconset resource="Form.qrc">
24                <normaloff>:/JAFOSMS.png</normaloff>:/JAFOSMS.png</iconset>
25            </property>
26        <layout class="QVBoxLayout" name="verticalLayout_Form">
27            <item>
28                <widget class="QTabWidget" name="tabWidget">
29                    <property name="currentIndex">
30                        <number>0</number>
31                    </property>
32                    <widget class="QWidget" name="tab_GeneralReport">
33                        <attribute name="title">
34                            <string>RELA&T́RIO GERAL</string>
35                        </attribute>
36                        <layout class="QVBoxLayout" name="verticalLayout_GeneralReport">
37                            <item>
38                                <widget class="QTextEdit" name="textEdit_GeneralReport"/>
39                            </item>
40                            <item>
41                                <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_GeneralReport" stretch="4,1,0">
42                                    <item>
43                                        <widget class="QPushButton" name="pushButton_SaveGeneralReport">
44                                            <property name="text">
45                                                <string>Gra&var Relatório Geral</string>

```

```
46     </property>
47   </widget>
48 </item>
49 <item>
50   <widget class="QSlider" name="horizontalSlider_GeneralReport">
51     <property name="orientation">
52       <enum>Qt::Horizontal</enum>
53     </property>
54   </widget>
55 </item>
56 <item>
57   <widget class="QLabel" name="label_Slider_GeneralReport"/>
58 </item>
59 </layout>
60 </item>
61 </layout>
62 </widget>
63 <widget class="QWidget" name="tab_SingleSolvent">
64   <attribute name="title">
65     <string>SOLVENTE &SIMPLES</string>
66   </attribute>
67 <layout class="QVBoxLayout" name="verticalLayout_SingleSolvent">
68   <item>
69     <layout class="QGridLayout" name="gridLayout_Plot1">
70     <item row="0" column="1">
71       <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Plot1_y">
72       <item>
73         <widget class="QLabel" name="label_Plot1_y_1">
74           <property name="text">
75             <string>Ordenada:</string>
76           </property>
77         </widget>
78       </item>
79       <item>
80         <widget class="QComboBox" name="comboBox_Plot1_y_C">
81         <item>
82           <property name="text">
83             <string>Molalidade</string>
84           </property>
85         </item>
86         <item>
87           <property name="text">
88             <string>Molaridade</string>
89           </property>
90         </item>
91         <item>
92           <property name="text">
93             <string>Fração Molar</string>
94           </property>
95         </item>
96         <item>
97           <property name="text">
98             <string>Fração Mássica</string>
99           </property>
100        </item>
101      </widget>
102    </item>
103    <item>
104      <widget class="QLabel" name="label_Plot1_y_2">
105        <property name="text">
```

```

106     <string>do Sal em</string>
107     </property>
108   </widget>
109 </item>
110 <item>
111   <widget class="QComboBox" name="comboBox_Plot1_y_solv">
112     <item>
113       <property name="text">
114         <string>MEG</string>
115       </property>
116     </item>
117     <item>
118       <property name="text">
119         <string>Água</string>
120       </property>
121     </item>
122   </widget>
123 </item>
124 <item>
125   <spacer name="horizontalSpacer_Plot1_y">
126     <property name="orientation">
127       <enum>Qt::Horizontal</enum>
128     </property>
129     <property name="sizeHint" stdset="0">
130       <size>
131         <width>0</width>
132         <height>0</height>
133       </size>
134     </property>
135   </spacer>
136 </item>
137 </layout>
138 </item>
139 <item row="0" column="0" rowspan="2">
140   <widget class="QPushButton" name="pushButton_Plot1">
141     <property name="sizePolicy">
142       <sizepolicy hsize="Minimum" vsize="Expanding">
143         <horstretch>0</horstretch>
144         <verstretch>0</verstretch>
145       </sizepolicy>
146     </property>
147     <property name="text">
148       <string>Gráfico &#1</string>
149     </property>
150   </widget>
151 </item>
152 <item row="1" column="1">
153   <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Plot1_x">
154     <item>
155       <widget class="QLabel" name="label_Plot1_x">
156         <property name="text">
157           <string>Abscissa: Temperatura em</string>
158         </property>
159       </widget>
160     </item>
161     <item>
162       <widget class="QComboBox" name="comboBox_Plot1_x_T">
163         <item>
164           <property name="text">
165             <string>Kelvins</string>

```

```
166         </property>
167     </item>
168 <item>
169     <property name="text">
170         <string>Graus Celsius</string>
171     </property>
172 </item>
173 <item>
174     <property name="text">
175         <string>Graus Rankine</string>
176     </property>
177 </item>
178 <item>
179     <property name="text">
180         <string>Graus Fahrenheit</string>
181     </property>
182 </item>
183 </widget>
184 </item>
185 <item>
186     <spacer name="horizontalSpacer_Plot1_x">
187         <property name="orientation">
188             <enum>Qt::Horizontal</enum>
189         </property>
190         <property name="sizeHint" stdset="0">
191             <size>
192                 <width>0</width>
193                 <height>0</height>
194             </size>
195         </property>
196     </spacer>
197 </item>
198 </layout>
199 </item>
200 </layout>
201 </item>
202 <item>
203     <spacer name="verticalSpacer_SingleSolvent">
204         <property name="orientation">
205             <enum>Qt::Vertical</enum>
206         </property>
207         <property name="sizeHint" stdset="0">
208             <size>
209                 <width>0</width>
210                 <height>0</height>
211             </size>
212         </property>
213     </spacer>
214 </item>
215 </layout>
216 </widget>
217 <widget class="QWidget" name="tab_MixedSolvents">
218     <attribute name="title">
219         <string>&MISTURA DE SOLVENTES</string>
220     </attribute>
221     <layout class="QVBoxLayout" name="verticalLayout_MixedSolvents">
222         <item>
223             <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Isotherms">
224                 <item>
225                     <widget class="QLabel" name="label_Isotherms_1">
```

```
226     <property name="text">
227         <string>&amp;Isotermas para</string>
228     </property>
229     <property name="buddy">
230         <cstring>lineEdit_Isotherms</cstring>
231     </property>
232 </widget>
233 </item>
234 <item>
235     <widget class="QComboBox" name="comboBox_Isotherms_mode">
236         <item>
237             <property name="text">
238                 <string>Cálculo Normal / Regressão</string>
239             </property>
240         </item>
241         <item>
242             <property name="text">
243                 <string>Predição</string>
244             </property>
245         </item>
246     </widget>
247 </item>
248 <item>
249     <widget class="QLabel" name="label_Isotherms_2">
250         <property name="text">
251             <string>em</string>
252         </property>
253     </widget>
254 </item>
255 <item>
256     <widget class="QComboBox" name="comboBox_Isotherms_T">
257         <item>
258             <property name="text">
259                 <string>Kelvins</string>
260             </property>
261         </item>
262         <item>
263             <property name="text">
264                 <string>Graus Celsius</string>
265             </property>
266         </item>
267         <item>
268             <property name="text">
269                 <string>Graus Rankine</string>
270             </property>
271         </item>
272         <item>
273             <property name="text">
274                 <string>Graus Fahrenheit</string>
275             </property>
276         </item>
277     </widget>
278 </item>
279 <item>
280     <widget class="QLineEdit" name="lineEdit_Isotherms"/>
281 </item>
282 <item>
283     <widget class="QPushButton" name="pushButton_Isotherms_Choose">
284         <property name="text">
285             <string>&amp;Escolher</string>
```

```
286         </property>
287     </widget>
288 </item>
289 </layout>
290 </item>
291 <item>
292 <widget class="QGroupBox" name="groupBox_Plots">
293     <property name="title">
294         <string>Gráficos:</string>
295     </property>
296 <layout class="QVBoxLayout" name="verticalLayout_Plots">
297     <item>
298         <layout class="QGridLayout" name="gridLayout_Plot2">
299             <item row="0" column="0" rowspan="2">
300                 <widget class="QPushButton" name="pushButton_Plot2">
301                     <property name="sizePolicy">
302                         <sizepolicy hsiptype="Minimum" vsiptye="Expanding">
303                             <horstretch>0</horstretch>
304                             <verstretch>0</verstretch>
305                         </sizepolicy>
306                     </property>
307                     <property name="text">
308                         <string>Gráfico &2</string>
309                     </property>
310                 </widget>
311             </item>
312             <item row="1" column="1">
313                 <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Plot2_x">
314                     <item>
315                         <widget class="QLabel" name="label_Plot2_x_1">
316                             <property name="text">
317                                 <string>Abscissa: Fração</string>
318                             </property>
319                         </widget>
320                     </item>
321                     <item>
322                         <widget class="QComboBox" name="comboBox_Plot2_x_C_SF">
323                             <item>
324                                 <property name="text">
325                                     <string>Molar</string>
326                                 </property>
327                             </item>
328                             <item>
329                                 <property name="text">
330                                     <string>Mássica</string>
331                                 </property>
332                             </item>
333                         </widget>
334                     </item>
335                     <item>
336                         <widget class="QLabel" name="label_Plot2_x_2">
337                             <property name="text">
338                                 <string>do</string>
339                             </property>
340                         </widget>
341                     </item>
342                     <item>
343                         <widget class="QComboBox" name="comboBox_Plot2_x_solv">
344                             <item>
345                                 <property name="text">
```

```

346         <string>MEG</string>
347     </property>
348 </item>
349 <item>
350     <property name="text">
351         <string>Água</string>
352     </property>
353 </item>
354 </widget>
355 </item>
356 <item>
357     <widget class="QLabel" name="label_Plot2_x_3">
358         <property name="text">
359             <string>Livre de Sal</string>
360         </property>
361     </widget>
362 </item>
363 <item>
364     <spacer name="horizontalSpacer_Plot2_x">
365         <property name="orientation">
366             <enum>Qt::Horizontal</enum>
367         </property>
368         <property name="sizeHint" stdset="0">
369             <size>
370                 <width>0</width>
371                 <height>0</height>
372             </size>
373         </property>
374     </spacer>
375 </item>
376 </layout>
377 </item>
378 <item row="0" column="1">
379     <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Plot2_y">
380         <item>
381             <widget class="QLabel" name="label_Plot2_y_1">
382                 <property name="text">
383                     <string>Ordenada: </string>
384                 </property>
385             </widget>
386         </item>
387         <item>
388             <widget class="QComboBox" name="comboBox_Plot2_y_C">
389                 <item>
390                     <property name="text">
391                         <string>Molalidade</string>
392                     </property>
393                 </item>
394                 <item>
395                     <property name="text">
396                         <string>Molaridade</string>
397                     </property>
398                 </item>
399                 <item>
400                     <property name="text">
401                         <string>Fração Molar</string>
402                     </property>
403                 </item>
404                 <item>
405                     <property name="text">

```

```
406         <string>Fração Mássica</string>
407     </property>
408 </item>
409 </widget>
410 </item>
411 <item>
412 <widget class="QLabel" name="label_Plot2_y_2">
413     <property name="text">
414         <string>do Sal em Mistura de Solventes</string>
415     </property>
416 </widget>
417 </item>
418 <item>
419 <spacer name="horizontalSpacer_Plot2_y">
420     <property name="orientation">
421         <enum>Qt::Horizontal</enum>
422     </property>
423     <property name="sizeHint" stdset="0">
424         <size>
425             <width>0</width>
426             <height>0</height>
427         </size>
428     </property>
429 </spacer>
430 </item>
431 </layout>
432 </item>
433 </layout>
434 </item>
435 <item>
436 <widget class="Line" name="line_Plots_1">
437     <property name="orientation">
438         <enum>Qt::Horizontal</enum>
439     </property>
440 </widget>
441 </item>
442 <item>
443 <layout class="QGridLayout" name="gridLayout_Plot3">
444     <item row="0" column="1">
445         <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Plot3_y">
446             <item>
447                 <widget class="QLabel" name="label_Plot3_y_1">
448                     <property name="text">
449                         <string>Ordenada: </string>
450                     </property>
451                 </widget>
452             </item>
453             <item>
454                 <widget class="QComboBox" name="comboBox_Plot3_y_F">
455                     <item>
456                         <property name="text">
457                             <string>Coeficiente de Atividade</string>
458                         </property>
459                     </item>
460                     <item>
461                         <property name="text">
462                             <string>Logaritmo do Coeficiente de Atividade</string>
463                         </property>
464                     </item>
465                 </widget>
```

```

466     </item>
467     <item>
468         <widget class="QLabel" name="label_Plot3_y_2">
469             <property name="text">
470                 <string>do Sal em Mistura de Solventes</string>
471             </property>
472         </widget>
473     </item>
474     <item>
475         <spacer name="horizontalSpacer_Plot3_y">
476             <property name="orientation">
477                 <enum>Qt::Horizontal</enum>
478             </property>
479             <property name="sizeHint" stdset="0">
480                 <size>
481                     <width>0</width>
482                     <height>0</height>
483                 </size>
484             </property>
485         </spacer>
486     </item>
487 </layout>
488 </item>
489 <item row="0" column="0" rowspan="2">
490     <widget class="QPushButton" name="pushButton_Plot3">
491         <property name="sizePolicy">
492             <sizepolicy hsize="Minimum" vsize="Expanding">
493                 <horstretch>0</horstretch>
494                 <verstretch>0</verstretch>
495             </sizepolicy>
496         </property>
497         <property name="text">
498             <string>Gráfico &3</string>
499         </property>
500     </widget>
501 </item>
502 <item row="1" column="1">
503     <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Plot3_x">
504         <item>
505             <widget class="QLabel" name="label_Plot3_x_1">
506                 <property name="text">
507                     <string>Abscissa: Fração</string>
508                 </property>
509             </widget>
510         </item>
511         <item>
512             <widget class="QComboBox" name="comboBox_Plot3_x_C_SF">
513                 <item>
514                     <property name="text">
515                         <string>Molar</string>
516                     </property>
517                 </item>
518                 <item>
519                     <property name="text">
520                         <string>Mássica</string>
521                     </property>
522                 </item>
523             </widget>
524         </item>
525     </item>

```

```
526         <widget class="QLabel" name="label_Plot3_x_2">
527             <property name="text">
528                 <string>do</string>
529             </property>
530         </widget>
531     </item>
532     <item>
533         <widget class="QComboBox" name="comboBox_Plot3_x_solv">
534             <item>
535                 <property name="text">
536                     <string>MEG</string>
537                 </property>
538             </item>
539             <item>
540                 <property name="text">
541                     <string>Água</string>
542                 </property>
543             </item>
544         </widget>
545     </item>
546     <item>
547         <widget class="QLabel" name="label_Plot3_x_3">
548             <property name="text">
549                 <string>Livre de Sal</string>
550             </property>
551         </widget>
552     </item>
553     <item>
554         <spacer name="horizontalSpacer_Plot3_x">
555             <property name="orientation">
556                 <enum>Qt::Horizontal</enum>
557             </property>
558             <property name="sizeHint" stdset="0">
559                 <size>
560                     <width>0</width>
561                     <height>0</height>
562                 </size>
563             </property>
564         </spacer>
565     </item>
566 </layout>
567 </item>
568 </layout>
569 </item>
570 <item>
571     <widget class="Line" name="line_Plots_2">
572         <property name="orientation">
573             <enum>Qt::Horizontal</enum>
574         </property>
575     </widget>
576 </item>
577 <item>
578     <layout class="QGridLayout" name="gridLayout_Plot4">
579         <item row="0" column="1">
580             <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Plot4_y">
581                 <item>
582                     <widget class="QLabel" name="label_Plot4_y_1">
583                         <property name="text">
584                             <string>Ordenada: </string>
585                         </property>
```

```
586         </widget>
587     </item>
588     <item>
589         <widget class="QComboBox" name="comboBox_Plot4_y_F_E">
590             <item>
591                 <property name="text">
592                     <string>Potencial Químico Padrão de Excesso</string>
593                 </property>
594             </item>
595             <item>
596                 <property name="text">
597                     <string>Logaritmo de Excesso do Coeficiente de Atividade</string>
598                 </property>
599             </item>
600             <item>
601                 <property name="text">
602                     <string>Logaritmo de Excesso da Molalidade</string>
603                 </property>
604             </item>
605         </widget>
606     </item>
607     <item>
608         <widget class="QLabel" name="label_Plot4_y_2">
609             <property name="text">
610                 <string>do Sal em Mistura de Solventes</string>
611             </property>
612         </widget>
613     </item>
614     <item>
615         <spacer name="horizontalSpacer_Plot4_y">
616             <property name="orientation">
617                 <enum>Qt::Horizontal</enum>
618             </property>
619             <property name="sizeHint" stdset="0">
620                 <size>
621                     <width>0</width>
622                     <height>0</height>
623                 </size>
624             </property>
625         </spacer>
626     </item>
627 </layout>
628 </item>
629 <item row="0" column="0" rowspan="2">
630     <widget class="QPushButton" name="pushButton_Plot4">
631         <property name="sizePolicy">
632             <sizepolicy hsize="Minimum" vsize="Expanding">
633                 <horstretch>0</horstretch>
634                 <verstretch>0</verstretch>
635             </sizepolicy>
636         </property>
637         <property name="text">
638             <string>Gráfico &4</string>
639         </property>
640     </widget>
641 </item>
642 <item row="1" column="1">
643     <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Plot4_x">
644         <item>
645             <widget class="QLabel" name="label_Plot4_x_1">
```

```
646         <property name="text">
647             <string>Abscissa: Fração</string>
648         </property>
649     </widget>
650 </item>
651 <item>
652     <widget class="QComboBox" name="comboBox_Plot4_x_C_SF">
653         <item>
654             <property name="text">
655                 <string>Molar</string>
656             </property>
657         </item>
658         <item>
659             <property name="text">
660                 <string>Mássica</string>
661             </property>
662         </item>
663     </widget>
664 </item>
665 <item>
666     <widget class="QLabel" name="label_Plot4_x_2">
667         <property name="text">
668             <string>do</string>
669         </property>
670     </widget>
671 </item>
672 <item>
673     <widget class="QComboBox" name="comboBox_Plot4_x_solv">
674         <item>
675             <property name="text">
676                 <string>MEG</string>
677             </property>
678         </item>
679         <item>
680             <property name="text">
681                 <string>Água</string>
682             </property>
683         </item>
684     </widget>
685 </item>
686 <item>
687     <widget class="QLabel" name="label_Plot4_x_3">
688         <property name="text">
689             <string>Livre de Sal</string>
690         </property>
691     </widget>
692 </item>
693 <item>
694     <spacer name="horizontalSpacer_Plot4_x">
695         <property name="orientation">
696             <enum>Qt::Horizontal</enum>
697         </property>
698         <property name="sizeHint" stdset="0">
699             <size>
700                 <width>0</width>
701                 <height>0</height>
702             </size>
703         </property>
704     </spacer>
705 </item>
```

```

706         </layout>
707     </item>
708 </layout>
709 </item>
710 </layout>
711 </widget>
712 </item>
713 <item>
714     <spacer name="verticalSpacer_MixedSolvents">
715         <property name="orientation">
716             <enum>Qt::Vertical</enum>
717         </property>
718         <property name="sizeHint" stdset="0">
719             <size>
720                 <width>0</width>
721                 <height>0</height>
722             </size>
723         </property>
724     </spacer>
725 </item>
726 </layout>
727 </widget>
728 <widget class="QWidget" name="tab_GraphicAndStatistics">
729     <attribute name="title">
730         <string>&GRÁFICO E ESTATÍSTICAS</string>
731     </attribute>
732     <layout class="QVBoxLayout" name="verticalLayout_GraphicAndStatistics">
733         <item>
734             <widget class="QSplitter" name="splitter_GraphicAndStatistics">
735                 <property name="orientation">
736                     <enum>Qt::Horizontal</enum>
737                 </property>
738                 <widget class="QWidget" name="layoutWidget">
739                     <layout class="QVBoxLayout" name="verticalLayout_Graphic">
740                         <item>
741                             <widget class="MplWidget" name="mplWidget_Graphic" native="true">
742                                 <property name="sizePolicy">
743                                     <sizepolicy hsize="Expanding" vsize="Expanding">
744                                         <horstretch>0</horstretch>
745                                         <verstretch>0</verstretch>
746                                     </sizepolicy>
747                                 </property>
748                             </widget>
749                         </item>
750                         <item>
751                             <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Graphic">
752                                 <item>
753                                     <layout class="QVBoxLayout" name="verticalLayout_Graphic_1">
754                                         <item>
755                                             <widget class="QCheckBox" name="checkBox_Graphic_NavigationToolbar">
756                                                 <property name="text">
757                                                     <string>Barra de &Navegação</string>
758                                                 </property>
759                                             </widget>
760                                         </item>
761                                         <item>
762                                             <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Graphic_Legend">
763                                                 <item>
764                                                     <widget class="QCheckBox" name="checkBox_Graphic_Legend">
765                                                         <property name="text">

```

```
766         <string>&Legenda:</string>
767     </property>
768 </widget>
769 </item>
770 <item>
771     <widget class="QSlider" name="horizontalSlider_Graphic_Legend">
772     <property name="orientation">
773         <enum>Qt::Horizontal</enum>
774     </property>
775     </widget>
776 </item>
777 <item>
778     <widget class="QLabel" name="label_Slider_Graphic_Legend"/>
779 </item>
780 </layout>
781 </item>
782 </layout>
783 </item>
784 <item>
785     <spacer name="horizontalSpacer_Graphic">
786     <property name="orientation">
787         <enum>Qt::Horizontal</enum>
788     </property>
789     <property name="sizeHint" stdset="0">
790     <size>
791         <width>0</width>
792         <height>0</height>
793     </size>
794     </property>
795     </spacer>
796 </item>
797 <item>
798     <layout class="QVBoxLayout" name="verticalLayout_Graphic_2">
799     <item>
800     <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Graphic_AxesTicks">
801     <item>
802     <widget class="QLabel" name="label_Graphic_AxesTicks">
803     <property name="text">
804     <string>Mar&cas nos Eixos:</string>
805     </property>
806     <property name="buddy">
807     <cstring>horizontalSlider_Graphic_AxesTicks</cstring>
808     </property>
809     </widget>
810 </item>
811 <item>
812     <widget class="QSlider" name="horizontalSlider_Graphic_AxesTicks">
813     <property name="orientation">
814     <enum>Qt::Horizontal</enum>
815     </property>
816     </widget>
817 </item>
818 <item>
819     <widget class="QLabel" name="label_Slider_Graphic_AxesTicks"/>
820 </item>
821 </layout>
822 </item>
823 <item>
824     <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Graphic_AxesLabels">
825     <item>
```

```

826         <widget class="QLabel" name="label_Graphic_AxesLabels">
827             <property name="text">
828                 <string>Rótulos dos &Eixos:</string>
829             </property>
830             <property name="buddy">
831                 <cstring>horizontalSlider_Graphic_AxesLabels</cstring>
832             </property>
833         </widget>
834     </item>
835     <item>
836         <widget class="QSlider" name="horizontalSlider_Graphic_AxesLabels">
837             <property name="orientation">
838                 <enum>Qt::Horizontal</enum>
839             </property>
840         </widget>
841     </item>
842     <item>
843         <widget class="QLabel" name="label_Slider_Graphic_AxesLabels"/>
844     </item>
845 </layout>
846 </item>
847 </layout>
848 </item>
849 </layout>
850 </item>
851 </layout>
852 </widget>
853 <widget class="QWidget" name="layoutWidget">
854     <layout class="QVBoxLayout" name="verticalLayout_Statistics">
855         <item>
856             <widget class="QTextEdit" name="textEdit_Statistics"/>
857         </item>
858         <item>
859             <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Statistics" stretch="4,1,0">
860                 <item>
861                     <widget class="QPushButton" name="pushButton_SaveStatistics">
862                         <property name="text">
863                             <string>Gravar Estatísticas</string>
864                         </property>
865                     </widget>
866                 </item>
867                 <item>
868                     <widget class="QSlider" name="horizontalSlider_Statistics">
869                         <property name="orientation">
870                             <enum>Qt::Horizontal</enum>
871                         </property>
872                     </widget>
873                 </item>
874                 <item>
875                     <widget class="QLabel" name="label_Slider_Statistics"/>
876                 </item>
877             </layout>
878         </item>
879     </layout>
880 </widget>
881 </widget>
882 </item>
883 </layout>
884 </widget>
885 </widget>

```

```
886     </item>
887     <item>
888     <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Datafile">
889     <item>
890     <widget class="QLabel" name="label_Datafile">
891     <property name="text">
892     <string>Arquivo com &Dados de Entrada:</string>
893     </property>
894     <property name="buddy">
895     <cstring>lineEdit_Datafile</cstring>
896     </property>
897     </widget>
898     </item>
899     <item>
900     <widget class="QLineEdit" name="lineEdit_Datafile"/>
901     </item>
902     <item>
903     <widget class="QPushButton" name="pushButton_Datafile_Browse">
904     <property name="text">
905     <string>&Procurar</string>
906     </property>
907     </widget>
908     </item>
909     </layout>
910     </item>
911     <item>
912     <layout class="QHBoxLayout" name="horizontalLayout_Run_Exit">
913     <item>
914     <widget class="QPushButton" name="pushButton_Run">
915     <property name="text">
916     <string>E&xecutar</string>
917     </property>
918     </widget>
919     </item>
920     <item>
921     <widget class="QPushButton" name="pushButton_Exit">
922     <property name="text">
923     <string>Sai&r</string>
924     </property>
925     </widget>
926     </item>
927     </layout>
928     </item>
929     </layout>
930 </widget>
931 <customwidgets>
932 <customwidget>
933 <class>MplWidget</class>
934 <extends>QWidget</extends>
935 <header>mplwidget.h</header>
936 <container>1</container>
937 </customwidget>
938 </customwidgets>
939 <tabstops>
940 <tabstop>tabWidget</tabstop>
941 <tabstop>textEdit_GeneralReport</tabstop>
942 <tabstop>pushButton_SaveGeneralReport</tabstop>
943 <tabstop>horizontalSlider_GeneralReport</tabstop>
944 <tabstop>pushButton_Plot1</tabstop>
945 <tabstop>comboBox_Plot1_y_C</tabstop>
```

```

946 <tabstop>comboBox_Plot1_y_solv</tabstop>
947 <tabstop>comboBox_Plot1_x_T</tabstop>
948 <tabstop>comboBox_Isotherms_mode</tabstop>
949 <tabstop>comboBox_Isotherms_T</tabstop>
950 <tabstop>lineEdit_Isotherms</tabstop>
951 <tabstop>pushButton_Isotherms_Choose</tabstop>
952 <tabstop>pushButton_Plot2</tabstop>
953 <tabstop>comboBox_Plot2_y_C</tabstop>
954 <tabstop>comboBox_Plot2_x_C_SF</tabstop>
955 <tabstop>comboBox_Plot2_x_solv</tabstop>
956 <tabstop>pushButton_Plot3</tabstop>
957 <tabstop>comboBox_Plot3_y_F</tabstop>
958 <tabstop>comboBox_Plot3_x_C_SF</tabstop>
959 <tabstop>comboBox_Plot3_x_solv</tabstop>
960 <tabstop>pushButton_Plot4</tabstop>
961 <tabstop>comboBox_Plot4_y_F_E</tabstop>
962 <tabstop>comboBox_Plot4_x_C_SF</tabstop>
963 <tabstop>comboBox_Plot4_x_solv</tabstop>
964 <tabstop>checkBox_Graphic_NavigationToolbar</tabstop>
965 <tabstop>checkBox_Graphic_Legend</tabstop>
966 <tabstop>horizontalSlider_Graphic_Legend</tabstop>
967 <tabstop>horizontalSlider_Graphic_AxesTicks</tabstop>
968 <tabstop>horizontalSlider_Graphic_AxesLabels</tabstop>
969 <tabstop>textEdit_Statistics</tabstop>
970 <tabstop>pushButton_SaveStatistics</tabstop>
971 <tabstop>horizontalSlider_Statistics</tabstop>
972 <tabstop>lineEdit_Datafile</tabstop>
973 <tabstop>pushButton_Datafile_Browse</tabstop>
974 <tabstop>pushButton_Run</tabstop>
975 <tabstop>pushButton_Exit</tabstop>
976 </tabstops>
977 <resources>
978 <include location="Form.qrc"/>
979 </resources>
980 <connections/>
981 </ui>

```

D.4 Código Fonte do *widget* do *matplotlib*

mplwidget.py

```

1  from matplotlib import use, rcParams
2  use("Qt4Agg")
3  rcParams['mathtext.fontset'] = 'stix'
4  rcParams['backend.qt4'] = 'PySide'
5  rcParams.update({'figure.autolayout': True})
6  from matplotlib.backends.backend_qt4agg import (FigureCanvasQTAgg as FigureCanvas,
7  NavigationToolbar2QT as NavigationToolbar)
8  from matplotlib.figure import Figure
9  from PySide.QtGui import QWidget, QVBoxLayout
10
11
12  class MplCanvas(FigureCanvas):
13
14      def __init__(self):
15          self.fig = Figure()
16          self.ax = self.fig.add_subplot(111)
17          FigureCanvas.__init__(self, self.fig)

```

```

18     FigureCanvas.updateGeometry(self)
19
20
21 class MplWidget(QWidget):
22
23     def __init__(self, parent = None):
24         QWidget.__init__(self, parent)
25         self.canvas = MplCanvas()
26         self.vbl = QVBoxLayout()
27         self.vbl.addWidget(self.canvas)
28         self.navbar = NavigationToolBar(self.canvas, self)
29         self.vbl.addWidget(self.navbar)
30         self.setLayout(self.vbl)

```

D.5 Código Fonte do Programa Principal

JAFOSMS.py

```

1  #!/usr/bin/env python
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3  from __future__ import division
4  from decimal import Decimal, Context
5  from numpy import abs, append, array, asarray, concatenate, exp, linspace, log, random, sqrt
6  from PySide.QtCore import QFile, QFileInfo, QRegExp, Qt, QTextStream, SLOT
7  from PySide.QtGui import (qApp, QApplication, QCheckBox, QDialog, QDialogButtonBox, QFileDialog,
8      QGridLayout, QRegExpValidator, QTextBlockFormat, QTextCharFormat, QTextDocument,
9      QTextTableFormat)
10 from scipy.optimize import curve_fit, fsolve
11 import matplotlib.lines as mlines
12 import matplotlib.patches as mpatches
13 import matplotlib.ticker as tkr
14 import re
15 import scipy.stats as stats
16 import sys
17 import ui_Form
18
19 ALIGN = { 'L': Qt.AlignLeft, 'C': Qt.AlignCenter, 'R': Qt.AlignRight }
20 DP, COLORS = ',, , rygbm'
21 MARKERS = [['o', 8], ['*', 10], ['s', 7], ['d', 9], ['^', 8], ['p', 9], ['v', 8]]
22 REG_EXP = '([+-]?((\d*['+DP+']?\d+)|(\d+['+DP+']?\d*))\s)*'
23 MODE, TYPES = [u'Regressão', u'Predição'], ['str', 'unicode', 'int', 'float']
24 UNITS_T = ['K', u'°C', u'°R', u'°F']
25 M_H2O = 0.018015 # kg·mol-1 - LIDE e HAYNES, 2009
26 M_MEG = 0.062068 # kg·mol-1 - LIDE e HAYNES, 2009
27 R = 8.314472 # J·K-1·mol-1 - LIDE e HAYNES, 2009
28
29 multAppend = lambda *_: map(lambda __: __[0].append(__[1]), zip(_[:2], _[1::2]))
30 multToArray = lambda *_: map(array, _)
31 strTo = lambda s, t: s if t == 'str' else eval(t)(s.replace(DP, '.'))
32 map_strTo = lambda l, t: map(strTo, l, [t]*len(l))
33 toStr = lambda x: unicode(x).replace('.', DP)
34 decimalPlaces0 = lambda x: -Decimal(str(x)).as_tuple().exponent
35 decimalPlaces = lambda x: decimalPlaces0(x) if decimalPlaces0(x) > 0 else 1
36 setDecimalPlaces = lambda x, N: toStr(Decimal(x).quantize(Decimal(10)**-N))
37 setDecimalPlacesPercent = lambda x, N: setDecimalPlaces(x*100, N)+'%'
38 significantFigures = lambda x, N: Context(prec=N).create_decimal(x)
39 setSignificantFigures = lambda x, N: toStr(setDecimalPlaces(significantFigures(x, N),
40     decimalPlaces(significantFigures(x, N))))

```

```

41 setSignificantFiguresPercent = lambda x, N: setSignificantFigures(x*100, N)+'%'
42
43 def f_gen(s):
44     i, n = 0, len(s)
45     while True:
46         yield s[i%n]
47         i += 1
48
49 def convertT(T, i):
50     # Converte temperaturas de K para °C/°R/°F ou vice-versa
51     # i = 0/4 => Não converte
52     # i = 1/2/3 => Kelvins para graus Celsius/Rankine/Fahrenheit
53     # i = 5/6/7 => graus Celsius/Rankine/Fahrenheit para kelvins
54     return [T, T-273.15, T*1.8, T*1.8 - 459.67, T, T+273.15, T/1.8, (T+459.67) / 1.8][i]
55
56
57 class htmlTags:
58
59     def __init__(self):
60         self.b = lambda s: '<b>'+s+'</b>'
61         self.i = lambda s: '<i>'+s+'</i>'
62         self.u = lambda s: '<u>'+s+'</u>'
63         self.bi = lambda s: self.b(self.i(s))
64         self.bu = lambda s: self.b(self.u(s))
65         self.sub = lambda s: '<sub>'+s+'</sub>'
66         self.sup = lambda s: '<sup>'+s+'</sup>'
67         self.center = lambda s: '<center>'+s+'</center>'
68         self.div = lambda s, bc, c: '<div style="background-color:'+bc+';color:'+c+';">'+s+'</div>'
69         self.title = lambda s, bc, c: self.center(self.div(self.bu(s), bc, c))+<br>'
70
71
72 class chooseIsotherms(QDialog):
73
74     def __init__(self, lineEdit, i_T, i_mode):
75         super(chooseIsotherms, self).__init__()
76         self.setWindowTitle('Escolha as isotermas para a '+MODE[i_mode])
77         self.lineEdit = lineEdit
78         T = list(convertT([T_reg, T_prd][i_mode], i_T))
79         T_set = set(map_strTo(lineEdit.text().split(), 'float'))
80         T_sorted = sorted(set(T) | T_set)
81         layout, self.checkBoxs, ncols = QGridLayout(), [], 3
82         for col in range(ncols):
83             row = 0
84             for T_ in T_sorted[col::ncols]:
85                 n = T.count(T_)
86                 checkBox = QCheckBox((toStr(T_)+ ' '+UNITS_T[i_T]+' ('+(str(n) if n > 0 else
87                     'nenhum')+[' ponto experimental', ' pontos experimentais'][n > 1]+''))
88                 checkBox.setChecked(T_ in T_set)
89                 self.checkBoxs.append(checkBox)
90                 layout.addWidget(checkBox, row, col)
91                 row += 1
92         buttonBox = QDialogButtonBox(QDialogButtonBox.Cancel | QDialogButtonBox.Ok)
93         layout.addWidget(buttonBox, row+1, 0, 1, ncols)
94         buttonBox.accepted.connect(self.accept)
95         buttonBox.rejected.connect(self.reject)
96         self.setLayout(layout)
97
98     def accept(self):
99         self.lineEdit.setText(' '.join([checkBox.text().split()[0] for checkBox in self.checkBoxs
100             if checkBox.isChecked()]))

```

```

101         QDialog.accept(self)
102
103     def reject(self):
104         QDialog.reject(self)
105
106
107 class JAFOSMS(QDialog, ui_Form.Ui_Form):
108
109     def __init__(self):
110         super(JAFOSMS, self).__init__()
111         self.setupUi(self)
112         global canvas, h, comboBoxes, sliders
113         canvas, h = self.mplWidget_Graphic.canvas, htmlTags()
114         comboBoxes = [self.comboBox_Plot1_x_T, self.comboBox_Plot1_y_C, self.comboBox_Plot1_y_solv,
115                       self.comboBox_Isotherms_mode, self.comboBox_Isotherms_T, self.comboBox_Plot2_x_C_SF,
116                       self.comboBox_Plot2_x_solv, self.comboBox_Plot2_y_C, self.comboBox_Plot3_x_C_SF,
117                       self.comboBox_Plot3_x_solv, self.comboBox_Plot3_y_F, self.comboBox_Plot4_x_C_SF,
118                       self.comboBox_Plot4_x_solv, self.comboBox_Plot4_y_F_E]
119         sliders = [self.horizontalSlider_GeneralReport, self.horizontalSlider_Statistics,
120                   self.horizontalSlider_Graphic_Legend, self.horizontalSlider_Graphic_AxesTicks,
121                   self.horizontalSlider_Graphic_AxesLabels]
122         for slider, min_, max_ in zip(sliders, [6, 6, 8, 8, 10], [18, 18, 20, 20, 22]):
123             slider.setMinimum(min_)
124             slider.setMaximum(max_)
125         self.horizontalSlider_GeneralReport.valueChanged.connect(lambda: self.changeSize(0))
126         self.horizontalSlider_Statistics.valueChanged.connect(lambda: self.changeSize(1))
127         self.horizontalSlider_Graphic_Legend.valueChanged.connect(lambda: self.changeSize(2))
128         self.horizontalSlider_Graphic_AxesTicks.valueChanged.connect(lambda: self.changeSize(3))
129         self.horizontalSlider_Graphic_AxesLabels.valueChanged.connect(lambda: self.changeSize(4))
130         self.setAttribute(Qt.WA_DeleteOnClose)
131         self.setWindowFlags(Qt.WindowMinMaxButtonsHint|Qt.WindowCloseButtonHint)
132         self.initializeAll()
133         self.tableformat = QTextTableFormat()
134         self.tableformat.setCellPadding(2)
135         self.tableformat.setCellSpacing(1)
136         self.headerformat = QTextCharFormat()
137         self.brush = self.headerformat.background()
138         self.brush.setColor(Qt.lightGray)
139         self.brush.setStyle(Qt.SolidPattern)
140         self.headerformat.setBackground(self.brush)
141         self.headerformat.setVerticalAlignment(QTextCharFormat.AlignMiddle)
142         self.blockFormat = QTextBlockFormat()
143         self.blockFormat.setRightMargin(10)
144         self.blockFormat.setLeftMargin(10)
145         self.textDocument_GeneralReport = QTextDocument()
146         self.textDocument_Statistics = QTextDocument()
147         self.textEdit_GeneralReport.setDocument(self.textDocument_GeneralReport)
148         self.textEdit_GeneralReport.setFont('Courier')
149         self.textEdit_Statistics.setDocument(self.textDocument_Statistics)
150         self.textEdit_Statistics.setFont('Courier')
151         self.checkBox_Graphic_Legend.stateChanged.connect(lambda: self.changeSize(2))
152         self.checkBox_Graphic_NavigationToolbar.stateChanged.connect(self.showNavigationToolbar)
153         for comboBox in comboBoxes:
154             comboBox.currentIndexChanged.connect(self.clearGraphicsAndStatistics)
155         self.comboBox_Isotherms_mode.currentIndexChanged.connect(self.clearIsotherms)
156         self.comboBox_Isotherms_T.currentIndexChanged[int].connect(self.validateIsotherms)
157         validator = QRegExpValidator(QRegExp(REG_EXP), self.lineEdit_Isotherms)
158         self.lineEdit_Datafile.returnPressed.connect(self.existDatafile)
159         self.lineEdit_Isotherms.lostFocus.connect(lambda: self.validateIsotherms(last_i_T))
160         self.lineEdit_Isotherms.setValidator(validator)

```

```

161     self.pushButton_Datafile_Browse.clicked.connect(self.browse)
162     self.pushButton_Exit.clicked.connect(qApp, SLOT("quit()"))
163     self.pushButton_Isotherms_Choose.clicked.connect(self.chooseIsotherms)
164     self.pushButton_Plot1.clicked.connect(lambda: self.f_plot(0))
165     self.pushButton_Plot2.clicked.connect(lambda: self.f_plot(1))
166     self.pushButton_Plot3.clicked.connect(lambda: self.f_plot(2))
167     self.pushButton_Plot4.clicked.connect(lambda: self.f_plot(3))
168     self.pushButton_Run.clicked.connect(self.runCalculations)
169     self.pushButton_SaveGeneralReport.clicked.connect(self.saveGeneralReport)
170     self.pushButton_SaveStatistics.clicked.connect(self.saveStatistics)
171
172     def initializeAll(self):
173         global handles, labels, last_i_T
174         handles, labels, last_i_T = [], [], 0
175         self.textEdit_GeneralReport.clear()
176         for comboBox in comboBoxes:
177             comboBox.setCurrentIndex(0)
178         self.lineEdit_Isotherms.clear()
179         self.groupBox_Plots.setEnabled(False)
180         self.checkBox_Graphic_NavigationToolbar.setChecked(True)
181         self.checkBox_Graphic_Legend.setChecked(True)
182         for slider, size in zip(sliders, [12, 8, 12, 14, 16]):
183             slider.setValue(size)
184         self.label_Slider_GeneralReport,
185         self.pushButton_Run.setEnabled(False)
186         self.tabWidget.setEnabled(False)
187         self.tabWidget.setCurrentIndex(0)
188         self.tabWidget.setTabEnabled(3, False)
189
190     def clearIsotherms(self):
191         self.lineEdit_Isotherms.clear()
192
193     def chooseIsotherms(self):
194         dialog = chooseIsotherms(self.lineEdit_Isotherms, last_i_T,
195                                 self.comboBox_Isotherms_mode.currentIndex())
196         dialog.exec_()
197         self.validateIsotherms(last_i_T)
198
199     def validateIsotherms(self, i_T):
200         global last_i_T
201         T = array(sorted(set(map_strTo(self.lineEdit_Isotherms.text().split(), 'float'))))
202         T_in_kelvins = convertT(T, 4+last_i_T)
203         T_in_kelvins = T_in_kelvins[T_in_kelvins >= 0]
204         if i_T is None:
205             return T_in_kelvins
206         self.lineEdit_Isotherms.setText(' '.join(map(toStr, convertT(T_in_kelvins, i_T))))
207         self.groupBox_Plots.setEnabled(self.lineEdit_Isotherms.text() != '')
208         self.clearGraphicsAndStatistics()
209         last_i_T = i_T
210
211     def changeSize(self, i):
212         if i in [0, 1]:
213             te = [self.textEdit_GeneralReport, self.textEdit_Statistics][i]
214             label = [self.label_Slider_GeneralReport, self.label_Slider_Statistics][i]
215             slider = [self.horizontalSlider_GeneralReport, self.horizontalSlider_Statistics][i]
216             cursor = te.textCursor()
217             oldPosition = cursor.position()
218             te.selectAll()
219             size = slider.value()
220             te.setFontPointSize(size)

```

```

221         label.setNum(size)
222         cursor.setPosition(oldPosition)
223         te.setTextCursor(cursor)
224     else:
225         size = self.horizontalSlider_Graphic_Legend.value()
226         leg = canvas.ax.legend(handles, labels, loc=0, fontsize=size, fancybox=True,
227             shadow=True)
228         leg.draggable(state=True, use_blit=True)
229         vis = self.checkBox_Graphic_Legend.isChecked()
230         canvas.ax.get_legend().set_visible(vis)
231         self.horizontalSlider_Graphic_Legend.setEnabled(vis)
232         self.label_Slider_Graphic_Legend.setEnabled(vis)
233         self.label_Slider_Graphic_Legend.setNum(size)
234         f_tkr_x = lambda x, pos: setDecimalPlaces(x, max(map(decimalPlaces,
235             canvas.ax.xaxis.get_ticklocs()))))
236         f_tkr_y = lambda y, pos: setDecimalPlaces(y, max(map(decimalPlaces,
237             canvas.ax.yaxis.get_ticklocs()))))
238         canvas.ax.xaxis.set_major_formatter(tkr.FuncFormatter(f_tkr_x))
239         canvas.ax.yaxis.set_major_formatter(tkr.FuncFormatter(f_tkr_y))
240         size = self.horizontalSlider_Graphic_AxesTicks.value()
241         canvas.ax.tick_params(axis='both', which='major', labelsize=size)
242         self.label_Slider_Graphic_AxesTicks.setNum(size)
243         size = self.horizontalSlider_Graphic_AxesLabels.value()
244         canvas.ax.xaxis.label.set_size(size)
245         canvas.ax.yaxis.label.set_size(size)
246         self.label_Slider_Graphic_AxesLabels.setNum(size)
247         canvas.draw()
248
249     def showNavigationToolbar(self):
250         if self.checkBox_Graphic_NavigationToolbar.isChecked():
251             self.mplWidget_Graphic.navbar.show()
252         else:
253             self.mplWidget_Graphic.navbar.hide()
254
255     def clearGraphicsAndStatistics(self):
256         self.tabWidget.setTabEnabled(3, False)
257
258     def existDatafile(self):
259         if QFile.exists(self.lineEdit_Datafile.text()):
260             self.initializeAll()
261             self.pushButton_Run.setEnabled(True)
262
263     def browse(self):
264         fileName = QFileDialog.getOpenFileName(self, 'Procurando Arquivo com Dados de Entrada',
265             '.', 'Dados de Entrada (*.in);;Todos os Arquivos (*.*)')[0]
266         if fileName:
267             self.lineEdit_Datafile.setText(fileName)
268             self.initializeAll()
269             self.pushButton_Run.setEnabled(True)
270
271     def saveGeneralReport(self):
272         fileName = QFileDialog.getSaveFileName(self, u'Gravando Relatório Geral', '.',
273             'Arquivo HTML (*.html);;Todos os Arquivos (*.*)')[0]
274         if fileName:
275             data = QFile(fileName)
276             if data.open(QFile.WriteOnly | QFile.Text):
277                 QTextStream(data) << self.textDocument_GeneralReport.toHtml(encoding='utf-8')
278
279     def saveStatistics(self):
280         fileName = QFileDialog.getSaveFileName(self, u'Gravando Estatísticas', '.',

```

```

281         'Arquivo HTML (*.html);;Todos os Arquivos (*.*)')[0]
282     if fileName:
283         data = QFile(fileName)
284         if data.open(QFile.WriteOnly | QFile.Text):
285             QTextStream(data) << self.textDocument_Statistics.toHtml(encoding='utf-8')
286
287     def linearMixingRule(self, property_1, property_2, fraction_2):
288         # Regra de Mistura Binária Linear com a Fração
289         fraction_1 = 1-fraction_2
290         return fraction_1*property_1 + fraction_2*property_2
291
292     def excessProperty(self, property_real, property_ideal):
293         # Calcula uma Propriedade de Excesso
294         return property_real-property_ideal
295
296     def rho_and_epsilon_r_of_pures(self, T, i=0):
297         # Calcula as Densidades Absolutas e as Constantes Dielétricas
298         # dos solventes puros
299         # GREEN e PERRY, 2007
300         tau = 1 - T/647.096
301         rho_H2O = (17863 + 58606*tau**0.35 - 95396*tau**(2/3) + 213890*tau - 141260*tau**(4/3)
302             ) * M_H2O
303         rho_MEG = (1315 / (.25125**(1 + (1 - T/720)**0.21868))) * M_MEG
304         if i:
305             return rho_H2O, rho_MEG
306         # ÅKERLÖF, 1932
307         epsilon_r_H2O = 10**(1.9051 - .00205*(T-293.15))
308         epsilon_r_MEG = 10**(1.5872 - .00224*(T-293.15))
309         return rho_H2O, rho_MEG, epsilon_r_H2O, epsilon_r_MEG
310
311     def rho_and_epsilon_r_of_mixing(self, rho_H2O, rho_MEG, epsilon_r_H2O, epsilon_r_MEG,
312         x_MEG_SF, T, i=0):
313         # Calcula a Densidade Absoluta e a Constante Dielétrica da
314         # mistura de solventes
315         x_H2O_SF = 1-x_MEG_SF
316         w_MEG_SF = x_MEG_SF*M_MEG / (x_H2O_SF*M_H2O + x_MEG_SF*M_MEG)
317         # Regra de Mistura
318         rho_H2O_MEG = 1/self.linearMixingRule(1/rho_H2O, 1/rho_MEG, w_MEG_SF)
319         if i:
320             return rho_H2O_MEG
321         # JOUYBAN, SOLTANPOUR e CHAN, 2004
322         epsilon_r_H2O_MEG = exp(x_H2O_SF*log(epsilon_r_H2O) + x_MEG_SF*log(epsilon_r_MEG) +
323             x_H2O_SF*x_MEG_SF/T * (153.6 + 57.3*(x_H2O_SF-x_MEG_SF)))
324         return rho_H2O_MEG, epsilon_r_H2O_MEG
325
326     def A_phi_H2O(self, T):
327         # Calcula a Constante de Debye-Hückel para a água
328         # => CHEN, BRITT, et al., 1982
329         return (-61.44534*exp((T-273.15)/273.15) + 2.864468*exp(2*(T-273.15)/273.15) + 183.5379*
330             log(T/273.15) - .6820223*(T-273.15) + .0007875695*(T**2 - 273.15**2) +
331             58.95788*(273.15/T))
332
333     def A_phi_solv(self, A_phi_H2O, rho_H2O, epsilon_r_H2O, rho_solv, epsilon_r_solv):
334         # Calcula Constante de Debye-Hückel para outros solventes
335         return ((rho_solv/rho_H2O)**0.5 * (epsilon_r_H2O/epsilon_r_solv)**1.5 * A_phi_H2O)
336
337     def Pitzer_parameters(self, T):
338         # Calcula os parâmetros do Modelo de Pitzer em H2O:
339         # => beta0_MX_H2O, beta1_MX_H2O e C_phi_MX_H2O
340         Tr = 298.15 # K

```

```

341     if MX == 'NaCl': # SILVESTER e PITZER, 1977
342         q = array([[.0765, -777.03, -4.4706, .008946, -3.3158e-6], [.2664, 0, 0, 6.1608e-5,
343             1.0715e-6], [.00127, 33.317, 0.09421, -4.655e-5, 0]])
344         return (q[i,0] + q[i,1]*(1/T - 1/Tr) + q[i,2]*log(T/Tr) + q[i,3]*(T-Tr) +
345             q[i,4]*(T**2 - Tr**2) for i in range(3))
346     elif MX == 'KCl': # ARCHER, 1999
347         b = array([[.413229483398493, -.0870121476114027, .101413736179231, -.0199822538522801,
348             -.0998120581680816, 0], [.206691413598171, .102544606022162, 0, 0, 0,
349             -.00188349608000903], [-.00133515934994478, 0, 0, .00234117693834228,
350             -.00075896583546707, 0]])
351         return (b[i,0] + 1e-2*b[i,1]*(T-Tr) + 1e-5*b[i,2]*(T-Tr)**2 + 1e2*b[i,3]/(T-225) +
352             1e3*b[i,4]/T + 1e6*b[i,5]/(T-225)**3 for i in range(3))
353
354     def Pitzer_parameters_in_mixtures(self, beta0_MX_H2O, beta1_MX_H2O, beta1_MX_MEG,
355         epsilon_r_H2O, epsilon_r_MEG, epsilon_r_H2O_MEG, C_phi_MX_H2O):
356         # Calcula os parâmetros do Modelo de Pitzer em mistura H2O-MEG:
357         # => beta0_MX_H2O_MEG, beta1_MX_H2O_MEG e C_phi_MX_H2O_MEG
358         # => LORIMER, 1993
359         A = log(beta1_MX_H2O/beta1_MX_MEG) / log(epsilon_r_H2O/epsilon_r_MEG)
360         B = log(beta1_MX_H2O) - A*log(epsilon_r_H2O)
361         return beta0_MX_H2O, exp(A*log(epsilon_r_H2O_MEG) + B), C_phi_MX_H2O
362
363     def ln_gamma_MX(self, b_MX, A_phi, beta0_MX, beta1_MX, C_phi_MX):
364         # Calcula o Coeficiente de Atividade pelo Modelo de Pitzer
365         # => PITZER, 1973
366         alpha, b_, b_M, b_X = 2, 1.2, nu_M*b_MX, nu_X*b_MX
367         I_b = (b_M*z_M**2 + b_X*z_X**2) / 2
368         sqrt_I_b = sqrt(I_b)
369         f_gamma_MX = -A_phi*(2/b_*log(1 + b_*sqrt_I_b) + sqrt_I_b/(1 + b_*sqrt_I_b))
370         B_gamma_MX = 2*(beta0_MX + beta1_MX*(1 - (1 + alpha*sqrt_I_b - .5*alpha**2*I_b)*exp(-alpha*
371             sqrt_I_b)) / (alpha**2*I_b))
372         C_gamma_MX = 1.5*C_phi_MX
373         return abs(z_M*z_X)*f_gamma_MX + 2*b_MX*nu_M*nu_X/nu*(B_gamma_MX + b_MX*sqrt(nu_M*nu_X)*
374             C_gamma_MX)
375
376     def ln_gamma_MX_in_MEG(self, ln_gamma_MX_in_H2O, b_MX_in_H2O, b_MX_in_MEG, T):
377         # Calcula o Coeficiente de Atividade do sal em MEG
378         # => LORIMER, 1993
379         return (ln_gamma_MX_in_H2O + log(b_MX_in_H2O/b_MX_in_MEG) - Delta_tr_G0_H2O_to_MEG /
380             (nu*R*T))
381
382     def b_MX_in_H2O_MEG(self, i, C_MX, C_H2O_MEG=None):
383         # Normaliza para Molalidade do Sal na mistura de solventes
384         # i = 0 => m_MX (g), m_H2O_MEG (g)
385         if i: # w_MX_in_H2O_MEG_MX
386             C_H2O_MEG = 1-C_MX
387         return C_MX/M_MX/C_H2O_MEG
388
389     def x_MEG_SF(self, i, C_H2O, C_MEG=None):
390         # Normaliza para Fração Molar de MEG Livre de Sal
391         # i = 0 => m_H2O (g), m_MEG (g)
392         if i:
393             if i == 1: # w_H2O_SF_in_H2O_MEG
394                 C_MEG = 1-C_H2O
395             else: # w_MEG_SF_in_H2O_MEG
396                 C_H2O, C_MEG = 1-C_H2O, C_H2O
397         return C_MEG/M_MEG / (C_H2O/M_H2O + C_MEG/M_MEG)
398
399     def convertC(self, b_MX_in_H2O_MEG, x_MEG_SF, T, i):
400         if i:

```

```

401         if i == 1: # Converte Molalidade para Molaridade
402             rho_H2O, rho_MEG = self.rho_and_epsilon_r_of_pures(T, 1)
403             rho_H2O_MEG = self.rho_and_epsilon_r_of_mixing(rho_H2O, rho_MEG, None, None,
404                 x_MEG_SF, T, 1)
405             return b_MX_in_H2O_MEG*rho_H2O_MEG/1000
406         elif i == 2: # Converte Molalidade para Fração Molar
407             x_H2O_SF = 1-x_MEG_SF
408             return b_MX_in_H2O_MEG / (1/(x_H2O_SF*M_H2O + x_MEG_SF*M_MEG) +
409                 b_MX_in_H2O_MEG)
410         else: # Converte Molalidade para Fração Mássica
411             return b_MX_in_H2O_MEG / (1/M_MX + b_MX_in_H2O_MEG)
412     return b_MX_in_H2O_MEG # Não converte
413
414     def convertC_SF(self, x_MEG_SF, i):
415         x_H2O_SF = 1-x_MEG_SF
416         if i: # Converte para Fração Mássica Livre de Sal
417             return x_MEG_SF / (x_H2O_SF*M_H2O/M_MEG + x_MEG_SF)
418         return x_MEG_SF # Não converte
419
420     def printText(self, text, i=0):
421         [self.textEdit_GeneralReport, self.textEdit_Statistics][i].textCursor().insertHtml(text)
422
423     def printVars(self, *args):
424         n = len(args)
425         r = n%3
426         i = int(r != 0)*int(args[-1] != 0)
427         for name, value, unit in zip(*[args[_:-3:3] for _ in range(3)]):
428             text = toStr(value) if type(value) == float else unicode(value)
429             self.printText(h.b(name)+' = '+text+'(' '+unit)*bool(unit)+'<br>', i)
430         name, value, unit = args[-3-r:n-r]
431         text = toStr(value) if type(value) == float else unicode(value)
432         self.printText(h.b(name)+' = '+text+'(' '+unit)*bool(unit), i)
433
434     def createTable(self, nrows, ncols, nHeaderLines=1, mergedLines=[], brushedLines=[], i=0):
435         self.tableformat.setHeaderRowCount(nHeaderLines)
436         table = [self.textEdit_GeneralReport, self.textEdit_Statistics][i].textCursor().\
437             insertTable(nrows+1, ncols, self.tableformat)
438         for (r, c, nr, nc) in mergedLines:
439             table.mergeCells(r, c, nr, nc)
440         if brushedLines:
441             for (r, c) in brushedLines:
442                 self.writeCell(table, r, c, '', format_=self.headerformat)
443         else:
444             for r in range(nHeaderLines):
445                 for c in range(ncols):
446                     self.writeCell(table, r, c, '', format_=self.headerformat)
447         return table
448
449     def writeCell(self, table, row, col, text, align='C', format_=None):
450         cell = table.cellAt(row, col)
451         if format_:
452             cell.setFormat(format_)
453         self.blockFormat.setAlignment(ALIGN[align])
454         cell.firstCursorPosition().setBlockFormat(self.blockFormat)
455         cellCursor = cell.firstCursorPosition()
456         cellCursor.insertHtml(text)
457
458     def writeLineInTable(self, table, row, col, line, align_orientation='Rv'):
459         align_, orientation = align_orientation[0], align_orientation[1]
460         for i, text in enumerate(line):

```

```

461         if orientation == 'v':
462             self.writeCell(table, row+i, col, text, align_)
463         else:
464             self.writeCell(table, row, col+i, text, align_)
465
466     def printVectors(self, *args):
467         n = len(args)-1
468         r = n%3
469         i = int(r != 0)*int(args[-1] != 0)
470         formats = args[0]
471         names, vectors, units = (args[_+1::3] for _ in range(3))
472         nrows, ncols = len(vectors[0]), len(vectors)
473         table = self.createTable(nrows, ncols, i=i)
474         for col in range(ncols):
475             text = '<b>'+names[col]+' (' +units[col]+' )'*bool(units[col])+'</b>'
476             self.writeCell(table, 0, col, text)
477             vector, format_ = vectors[col], formats[col]
478             align, type_, N = format_[0], format_[1], int(format_[2:])
479             # 'format_[0]':
480             # 'L' => esquerda
481             # 'C' => centro
482             # 'R' => direita
483             # 'format_[1]':
484             # 'f' => 'float'
485             # 'i' => 'int'
486             # 's' => 'str'
487             # 'format_[2:]':
488             # < 0 => 'float' arredondado ('-N' casas decimais);
489             # 0 => 'float' não arredondado;
490             # > 0 => 'float' arredondado ('N' dígitos significativos)
491             if type_ in ['f', '%']:
492                 if N < 0:
493                     N = -N
494                 elif N == 0:
495                     N = max(map(decimalPlaces, vector))
496                 elif N > 0:
497                     N = max(map(lambda x: decimalPlaces(strTo(setSignificantFigures(x, N)),
498                             'float'), vector))
499                 for row, value in enumerate(vector):
500                     if type_ == 'f':
501                         self.writeCell(table, row+1, col, setDecimalPlaces(value, N), align)
502                     else:
503                         self.writeCell(table, row+1, col, setDecimalPlacesPercent(value, N), align)
504             else:
505                 for row, value in enumerate(vector):
506                     self.writeCell(table, row+1, col, str(value), align)
507
508     def readDataFile(self, fileName):
509         f = QFile(fileName)
510         if f.open(QFile.ReadOnly | QFile.Truncate | QFile.Text):
511             inStream = QTextStream(f)
512             inStream.setCodec('utf-8')
513             lines = inStream.readAll().splitlines()
514         f.close()
515         values, vectors = [], []
516         for line in lines:
517             args = [arg.strip() for arg in line.split(';')]
518             type_ = args[0]
519             if type_:
520                 for vector in vectors:

```

```

521         if vector[0] in TYPES:
522             values.append(map_strTo(vector[3:], vector[0]))
523         if vector[2]:
524             values.append(vector[2])
525     vectors = []
526     if type_ in TYPES:
527         values.append(strTo(args[2], type_))
528         if args[3:4]:
529             values.append(args[3])
530     elif type_ == 'vectors':
531         vectors.extend([[i] for i in args[1:]])
532     else:
533         for i, vector in enumerate(args[1:]):
534             vectors[i].append(vector)
535     for vector in vectors:
536         if vector[0] in TYPES:
537             values.append(map_strTo(vector[3:], vector[0]))
538         if vector[2]:
539             values.append(vector[2])
540     return values
541
542 def readDataset(self):
543     global ions, MX, z_M, z_X, nu_M, nu_X, M_MX, Delta_tr_GO_H2O_to_MEG
544     (ions, z_M, z_X, nu_M, nu_X, M_MX, units_M_MX, Delta_tr_GO_H2O_to_MEG,
545      units_Delta_tr_GO_H2O_to_MEG, data_filenames) = \
546         self.readDataFile(self.lineEdit_Datafile.text())
547     f = lambda s, nu: [s, '('+s+')']+[bool(re.search(r'\d', s) and nu > 1)]+str(nu)*(nu > 1)
548     MX = f(ions[0], nu_M)+f(ions[1], nu_X)
549     global nu
550     nu, fileInfo = nu_M+nu_X, QFileInfo(self.lineEdit_Datafile.text())
551     self.printText(h.b('Arquivo com Dados de Entrada')+': '+fileInfo.fileName()+'\n')
552     self.printVars('MX', MX, '', h.i('z')+h.sub(ions[0]), z_M, '', h.i('z')+h.sub(ions[1]),
553                  z_X, '', u'\nu'+h.sub(ions[0]), nu_M, '', u'\nu'+h.sub(ions[1]), nu_X, '', h.i('M')+
554                  h.sub(MX), M_MX, units_M_MX, u'\delta'+h.sub('tr')+h.i('G')+h.sup('O')+
555                  h.sub('H2O para MEG'), Delta_tr_GO_H2O_to_MEG, units_Delta_tr_GO_H2O_to_MEG)
556     global BibRef
557     global iBibRef_reg, x_MEG_SF_reg, b_MX_in_H2O_MEG_reg, T_reg
558     global iBibRef_prd, x_MEG_SF_prd, b_MX_in_H2O_MEG_prd, T_prd
559     BibRef, iBibRef, iBibRef_reg, iBibRef_prd = [], 0, [], []
560     (x_MEG_SF_reg, x_MEG_SF_prd, b_MX_in_H2O_MEG_reg, b_MX_in_H2O_MEG_prd, T_reg,
561      T_prd) = [], [], [], [], [], []
562     for data_filename in data_filenames:
563         self.printText('\n')
564         data = self.readDataFile(fileInfo.path()+ '/' + data_filename)
565         BibRef.append(data[0])
566         self.printText('\n'+h.b('Arquivo de Dados')+': '+data_filename+'\n'+h.b(
567             u'Referência')+': '+BibRef[-1])
568         dataType = data[1]
569         data = map(lambda _: asarray(_) if type(_) != str and type(_) != unicode else _, \
570                  data[2:])
571         if dataType == 1:
572             # w_MEG_SF, m_H2O_MEG (g), m_MX (g), T (°C)
573             w_MEG_SF, m_H2O_MEG, units_m_H2O_MEG, m_MX, units_m_MX, T, units_T, use = data
574             self.printVectors(['Rf0']*4+['Ls0'], h.i('w')+""+h.sub('MEG'), w_MEG_SF, '',
575                              h.i('m')+h.sub('H2O+MEG'), m_H2O_MEG, units_m_H2O_MEG, h.i('m')+h.sub(MX),
576                              m_MX, units_m_MX, h.i('T'), T, units_T, 'use', use, '')
577             x_MEG_SF = self.x_MEG_SF(2, w_MEG_SF)
578             b_MX_in_H2O_MEG = self.b_MX_in_H2O_MEG(0, m_MX, m_H2O_MEG)
579             T += 273.15
580         elif dataType == 2:

```

```

581         # w_MEG_SF, w_MX, T (°C)
582         w_MEG_SF, w_MX, T, units_T, use = data
583         self.printVectors(['Rf0']*3+['Ls0'], h.i('w')+""+h.sub('MEG'), w_MEG_SF, '',
584             h.i('w')+h.sub(MX), w_MX, '', h.i('T'), T, units_T, 'use', use, '')
585         x_MEG_SF = self.x_MEG_SF(2, w_MEG_SF)
586         b_MX_in_H2O_MEG = self.b_MX_in_H2O_MEG(1, w_MX)
587         T += 273.15
588     elif dataType == 3:
589         # w_MX, m_H2O (g), m_MEG (g), T (°C)
590         w_MX, m_H2O, units_m_H2O, m_MEG, units_m_MEG, T, units_T, use = data
591         self.printVectors(['Rf0']*4+['Ls0'], h.i('w')+h.sub(MX), w_MX, '', h.i('m')+
592             h.sub('H2O'), m_H2O, units_m_H2O, h.i('m')+h.sub('MEG'), m_MEG, units_m_MEG,
593             h.i('T'), T, units_T, 'use', use, '')
594         x_MEG_SF = self.x_MEG_SF(0, m_H2O, m_MEG)
595         b_MX_in_H2O_MEG = self.b_MX_in_H2O_MEG(1, w_MX)
596         T += 273.15
597     elif dataType == 4:
598         # w_H2O_SF, w_MX, T (K)
599         w_H2O_SF, w_MX, T, units_T, use = data
600         self.printVectors(['Rf0']*3+['Ls0'], h.i('w')+""+h.sub('H2O'), w_H2O_SF, '',
601             h.i('w')+h.sub(MX), w_MX, '', h.i('T'), T, units_T, 'use', use, '')
602         x_MEG_SF = self.x_MEG_SF(1, w_H2O_SF)
603         b_MX_in_H2O_MEG = self.b_MX_in_H2O_MEG(1, w_MX)
604     elif dataType == 5:
605         # w_MEG_SF, w_MX, T (K)
606         w_MEG_SF, w_MX, T, units_T, use = data
607         self.printVectors(['Rf0']*3+['Ls0'], h.i('w')+""+h.sub('MEG'), w_MEG_SF, '',
608             h.i('w')+h.sub(MX), w_MX, '', h.i('T'), T, units_T, 'use', use, '')
609         x_MEG_SF = self.x_MEG_SF(2, w_MEG_SF)
610         b_MX_in_H2O_MEG = self.b_MX_in_H2O_MEG(1, w_MX)
611     for x, b, t, u in zip(x_MEG_SF, b_MX_in_H2O_MEG, T, use):
612         if u == "REGR":
613             iBibRef_reg.append(iBibRef)
614             x_MEG_SF_reg = append(x_MEG_SF_reg, x)
615             b_MX_in_H2O_MEG_reg = append(b_MX_in_H2O_MEG_reg, b)
616             T_reg = append(T_reg, t)
617         elif u == "PRED":
618             iBibRef_prd.append(iBibRef)
619             x_MEG_SF_prd = append(x_MEG_SF_prd, x)
620             b_MX_in_H2O_MEG_prd = append(b_MX_in_H2O_MEG_prd, b)
621             T_prd = append(T_prd, t)
622     iBibRef += 1
623
624 def nl_regression(self, f_str, f_print, y_print, y_units, X, y, theta0):
625     self.printText('<br>'+h.center(h.div(h.b(h.u(u'<br>RESUMO ESTATÍSTICO DOS MÍNIMOS '
626         u'QUADRADOS NÃO LINEAR<br>')), 'lightgray', 'black'))+'<br>')
627     self.printText(h.b(u'Função')+': '+y_print+' = '+f_print+'<br>')
628     if type(f_str) == tuple:
629         f, = f_str
630     else:
631         fstr = 'lambda '+f_str
632         f = eval(fstr)
633     plusMinus = lambda a, b: (a-b, a+b)
634     theta_optimum, cov_theta_optimum = curve_fit(f, X, y, theta0)
635     N, P = X.shape[-1], theta_optimum.shape[-1]
636     y_optimum = f(X, *theta_optimum)
637     # Soma de Quadrados Total (TSS)
638     TSS_corrected, TSS_uncorrected = ((y-y.mean())**2).sum(), (y**2).sum()
639     # Soma de Quadrados dos Resíduos (RSS) ou Soma de Resíduos ao
640     # Quadrado (SSR) ou Soma de Erros de Predição ao Quadrado (SSE)

```

```

641     RSS = ((y-y_optimum)**2).sum()
642     # Soma de Quadrados Explicada (ESS)
643     ESS_uncorrected = TSS_uncorrected-RSS
644     # Soma de Quadrados Total Média
645     MST_corrected = TSS_corrected/(N-1)
646     # Soma de Quadrados dos Resíduos Média
647     MSR = RSS/(N-P)
648     # Soma de Quadrados Explicada Média
649     MSE_uncorrected = ESS_uncorrected/P
650     alpha = 0.05
651     F_value_uncorrected = MSE_uncorrected/MSR
652     Pr_F_value_uncorrected = stats.f.sf(F_value_uncorrected, N-P, P)
653     s, R2, R2_bar = sqrt(MSR), 1-RSS/TSS_corrected, 1-MSR/MST_corrected
654     ASE = sqrt(cov_theta_optimum.diagonal())
655     corr_theta_optimum = (cov_theta_optimum/ASE).T/ASE
656     t_value, t_critical = theta_optimum/ASE, stats.t.isf(alpha/2., N-P)
657     Pr_tvalue = stats.t.sf(abs(t_value), N-P)*2.
658     CI_theta = plusMinus(theta_optimum, t_critical*ASE)
659     self.printVars(h.i(u'<br>α'), setSignificantFiguresPercent(alpha, 2), '')
660     table = self.createTable(4, 6)
661     self.writeLineInTable(table, 0, 0, map(h.b, ['Fonte', 'GL', 'Soma de Quadrados',
662         u'Quadrado Médio', h.i('F')+'-valor', 'Pr(>'+h.i('F')+')']), 'Ch' )
663     self.writeLineInTable(table, 1, 0, [u'Regressão', u'Resíduo', 'Total',
664         'Total'+h.sub('Corrigido')], 'Cv')
665     self.writeLineInTable(table, 1, 1, map(str, [P, N-P, N, N-1]))
666     self.writeLineInTable(table, 1, 2, map(lambda x: setSignificantFigures(x, 5),
667         [ESS_uncorrected, RSS, TSS_uncorrected, TSS_corrected]))
668     self.writeLineInTable(table, 1, 3, map(lambda x: setSignificantFigures(x, 5),
669         [MSE_uncorrected, MSR]))
670     self.writeCell(table, 1, 4, setSignificantFigures(F_value_uncorrected, 5), 'R')
671     self.writeCell(table, 1, 5, setDecimalPlaces(Pr_F_value_uncorrected, 5), 'R')
672     self.printVars(h.i('s'), setSignificantFigures(s, 5), y_units, h.i('R')+h.sup('2'),
673         setDecimalPlaces(R2, 5), '', h.i('R')+h.sup('2')+h.sub('ajustado'),
674         setDecimalPlaces(R2_bar, 5), '', h.i('<br>t')+u'-crítico',
675         setSignificantFigures(t_critical, 5), '')
676     table = self.createTable(P+1, 7, 2, [(0, 0, 2, 1), (0, 1, 2, 1), (0, 2, 2, 1),
677         (0, 3, 2, 1), (0, 4, 2, 1), (0, 5, 1, 2)])
678     self.writeLineInTable(table, 1, 0, map(h.b, [u'Parâmetro', 'Estimativa', u'Erro Padrão<br>'
679         u'Assintótico', h.i('t')+'-valor', 'Pr(>|'+h.i('t')+')|)', 'Inferior', 'Superior']),
680         'Ch')
681     self.writeCell(table, 0, 5, h.b(u'Intervalo de Confiança<br>Assintótico '+
682         setSignificantFigures((1-alpha)*100, 2)+'%'))
683     self.writeLineInTable(table, 2, 0, map(h.b, [u'θ'+h.sub(str(i)) for i in range(P)] ), 'Cv')
684     for r in range(P):
685         N1 = decimalPlaces(significantFigures(t_critical, 5))
686         N2 = decimalPlaces(significantFigures(theta_optimum[r], 5))
687         self.writeLineInTable(table, r+2, 1, [setDecimalPlaces(theta_optimum[r], N2),
688             setDecimalPlaces(ASE[r], N2), setDecimalPlaces(t_value[r], N1),
689             setDecimalPlaces(Pr_tvalue[r], 5), setDecimalPlaces(CI_theta[0][r], N2),
690             setDecimalPlaces(CI_theta[1][r], N2)], 'Rh')
691     self.printText('<br><br>'+h.b(u'Matriz de Correlação Assintótica')+':')
692     table = self.createTable(P, P+1, brushedLines=[(0, 0)])
693     self.writeCell(table, 0, 0, h.b(u'Parâmetro'))
694     self.writeLineInTable(table, 1, 0, map(h.b, [u'θ'+h.sub(str(i)) for i in range(P)] ), 'Cv')
695     self.writeLineInTable(table, 0, 1, map(h.b, [u'θ'+h.sub(str(i)) for i in range(P)] ), 'Ch')
696     for r in range(P):
697         for c in range(P):
698             self.writeCell(table, r+1, c+1, setDecimalPlaces(corr_theta_optimum[r][c], 5), 'R')
699     self.printText('<br><br>')
700     self.calculateBasicStatistics(y_optimum, y, y_print, y_units)

```

```

701     return f, theta_optimum
702
703 def calculateBasicStatistics(self, ycalc, yexp, y_print, y_units, i=0):
704     # Desvio Absoluto Médio
705     AAD = abs(yexp-ycalc).mean()
706     # Desvio Absoluto Máximo
707     maxAD = max(abs(yexp-ycalc))
708     self.printText('Y = ' + y_print, i)
709     self.printVectors(['Rf-5']*3+['R%-2'], 'Y'+h.sub('exp'), yexp, y_units, 'Y'+h.sub('calc'),
710         ycalc, y_units, '|Y'+h.sub('exp')+'-Y'+h.sub('calc')+'|', abs(yexp-ycalc), y_units,
711         '|Y'+h.sub('exp')+'-Y'+h.sub('calc')+'|/Y'+h.sub('exp'), abs((yexp-ycalc)/yexp), '', i)
712     Y = array([ [ye, yc] for ye, yc in zip(yexp, ycalc) if abs(ye*yc) > 1e-6 and
713         abs(yc/ye) < 10])
714     N, yexp, ycalc = len(yexp), Y.T[0], Y.T[1]
715     Nremoved = N-len(yexp)
716     # Desvio Relativo Absoluto Médio
717     AARD = abs((yexp-ycalc)/yexp).mean()
718     # Desvio Relativo Absoluto Máximo
719     maxARD = max(abs((yexp-ycalc)/yexp))
720     self.printVars(u'Desvio Absoluto Médio', setDecimalPlaces(AAD, 5), y_units,
721         u'Desvio Absoluto Máximo', setDecimalPlaces(maxAD, 5), y_units, i)
722     self.printText('<br>', i)
723     if Nremoved:
724         self.printVars(u'Desvio Relativo Absoluto Médio'+h.sup('* '), setDecimalPlacesPercent(
725             AARD, 2), '', u'Desvio Relativo Absoluto Máximo'+h.sup('* '),
726             setDecimalPlacesPercent(maxARD, 2), '', i)
727     if Nremoved == 1:
728         self.printText('<br>* Foi desconsiderado 1 ponto experimental', i)
729     else:
730         self.printText('<br>* Foram desconsiderados '+str(Nremoved)+
731             ' pontos experimentais', i)
732     else:
733         self.printVars(u'Desvio Relativo Absoluto Médio', setDecimalPlacesPercent(AARD, 2), '',
734             u'Desvio Relativo Absoluto Máximo', setDecimalPlacesPercent(maxARD, 2), '', i)
735     return
736
737 def Molalities_in_SingleSolvents(self, T):
738     # Calcula as Molalidades do Sal em solventes simples
739     return f_b_MX_in_H2O(T, *theta_b_MX_in_H2O), f_b_MX_in_MEG(T, *theta_b_MX_in_MEG)
740
741 def f_excess(self, b_MX_in_H2O_MEG, x_MEG_SF, T):
742     # Calcula:
743     # mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E e
744     # ln_b_MX_in_H2O_MEG_E
745     b_MX_in_H2O, b_MX_in_MEG = self.Molalities_in_SingleSolvents(T)
746     A_phi_H2O = self.A_phi_H2O(T)
747     beta0_MX_H2O, beta1_MX_H2O, C_phi_MX_H2O = self.Pitzer_parameters(T)
748     ln_gamma_MX_in_H2O = self.ln_gamma_MX(b_MX_in_H2O, A_phi_H2O, beta0_MX_H2O, beta1_MX_H2O,
749         C_phi_MX_H2O)
750     ln_gamma_MX_in_MEG = self.ln_gamma_MX_in_MEG(ln_gamma_MX_in_H2O, b_MX_in_H2O, b_MX_in_MEG,
751         T)
752     rho_H2O, rho_MEG, epsilon_r_H2O, epsilon_r_MEG = self.rho_and_epsilon_r_of_pures(T)
753     A_phi_MEG, beta0_MX_MEG, C_phi_MX_MEG = self.A_phi_solv(A_phi_H2O, rho_H2O,
754         epsilon_r_H2O, rho_MEG, epsilon_r_MEG), beta0_MX_H2O, C_phi_MX_H2O
755     def fsolve_beta1_MX_MEG(beta1_MX_MEG):
756         return ln_gamma_MX_in_MEG - self.ln_gamma_MX(b_MX_in_MEG, A_phi_MEG, beta0_MX_MEG,
757             beta1_MX_MEG, C_phi_MX_MEG)
758     beta1_MX_MEG = fsolve(fsolve_beta1_MX_MEG, beta1_MX_H2O)
759     rho_H2O_MEG, epsilon_r_H2O_MEG = self.rho_and_epsilon_r_of_mixing(rho_H2O, rho_MEG,
760         epsilon_r_H2O, epsilon_r_MEG, x_MEG_SF, T)

```

```

761     A_phi_H2O_MEG = self.A_phi_solv(A_phi_H2O, rho_H2O, epsilon_r_H2O, rho_H2O_MEG,
762         epsilon_r_H2O_MEG)
763     beta0_MX_H2O_MEG, beta1_MX_H2O_MEG, C_phi_MX_H2O_MEG = self.Pitzer_parameters_in_mixtures(
764         beta0_MX_H2O, beta1_MX_H2O, beta1_MX_MEG, epsilon_r_H2O, epsilon_r_MEG,
765         epsilon_r_H2O_MEG, C_phi_MX_H2O)
766     ln_gamma_MX_in_H2O_MEG = self.ln_gamma_MX(b_MX_in_H2O_MEG, A_phi_H2O_MEG, beta0_MX_H2O_MEG,
767         beta1_MX_H2O_MEG, C_phi_MX_H2O_MEG)
768     ln_b_MX_in_H2O_MEG_id = self.linearMixingRule(log(b_MX_in_H2O), log(b_MX_in_MEG), x_MEG_SF)
769     ln_b_MX_in_H2O_MEG_E = self.excessProperty(log(b_MX_in_H2O_MEG), ln_b_MX_in_H2O_MEG_id)
770     ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_id = self.linearMixingRule(ln_gamma_MX_in_H2O, ln_gamma_MX_in_MEG,
771         x_MEG_SF)
772     ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E = self.excessProperty(ln_gamma_MX_in_H2O_MEG,
773         ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_id)
774     mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT = -ln_b_MX_in_H2O_MEG_E - ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E
775     return (mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E,
776         ln_b_MX_in_H2O_MEG_E, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG)
777
778     def runCalculations(self):
779         if not QFile.exists(self.lineEdit_Datafile.text()):
780             self.pushButton_Run.setEnabled(False)
781             return
782         QApplication.setOverrideCursor(Qt.WaitCursor)
783         self.textEdit_GeneralReport.clear()
784         self.printText(h.title(u'<br>LEITURA, TRIAGEM E CONVERSÃO DAS UNIDADES DOS DADOS DE '
785             u'EQUILÍBRIO<br>', 'gray', 'white'))
786         self.readDataset()
787         self.printText('<br><br>'+h.b(u'DADOS DE EQUILÍBRIO ESCOLHIDOS PARA REGRESSÃO')+':')
788         self.printVectors(['Rf-5']*2+['Rf-2', 'Ls0'], h.i('x')+h.sub('MEG'), x_MEG_SF_reg, '',
789             h.i('b')+h.sub(MX)+h.sup('{H2O+MEG}'), b_MX_in_H2O_MEG_reg, u'mol.kg'+h.sup('-1'),
790             h.i('T'), T_reg, 'K', u'Referência', [BibRef[_] for _ in iBibRef_reg], '')
791         self.printText(h.b('Total de pontos experimentais')+': '+str(len(x_MEG_SF_reg)))
792         if x_MEG_SF_prd != []:
793             self.printText('<br><br>'+h.b(u'DADOS DE EQUILÍBRIO ESCOLHIDOS PARA PREDICÃO')+':')
794             self.printVectors(['Rf-5']*2+['Rf-2', 'Ls0'], h.i('x')+h.sub('MEG'), x_MEG_SF_prd, '',
795                 h.i('b')+h.sub(MX)+h.sup('{H2O+MEG}'), b_MX_in_H2O_MEG_prd, u'mol.kg'+h.sup('-1'),
796                 h.i('T'), T_prd, 'K', u'Referência', [BibRef[_] for _ in iBibRef_prd], '')
797             self.printText('<br>Total de pontos experimentais<br>: '+str(len(x_MEG_SF_prd))+')')
798         self.printText('<br><br><br>'+h.title(u'<br>DADOS DE EQUILÍBRIO DE SOLUÇÕES DE '+MX+' EM '
799             u'SOLVENTE SIMPLES PARA AJUSTE POR REGRESSÃO<br>', 'gray', 'white'))
800         global b_MX_in_H2O_reg, T_MX_in_H2O_reg, i_MX_in_H2O_reg
801         global b_MX_in_MEG_reg, T_MX_in_MEG_reg, i_MX_in_MEG_reg
802         b_MX_in_H2O_reg, T_MX_in_H2O_reg, i_MX_in_H2O_reg = [], [], []
803         b_MX_in_MEG_reg, T_MX_in_MEG_reg, i_MX_in_MEG_reg = [], [], []
804         for b, x, T, i in zip(b_MX_in_H2O_MEG_reg, x_MEG_SF_reg, T_reg, iBibRef_reg):
805             if x < 0.01:
806                 multAppend(b_MX_in_H2O_reg, b, T_MX_in_H2O_reg, T, i_MX_in_H2O_reg, i)
807             elif x > 0.99:
808                 multAppend(b_MX_in_MEG_reg, b, T_MX_in_MEG_reg, T, i_MX_in_MEG_reg, i)
809         (b_MX_in_H2O_reg, T_MX_in_H2O_reg, i_MX_in_H2O_reg, b_MX_in_MEG_reg, T_MX_in_MEG_reg,
810             i_MX_in_MEG_reg) = multToArray(b_MX_in_H2O_reg, T_MX_in_H2O_reg, i_MX_in_H2O_reg,
811             b_MX_in_MEG_reg, T_MX_in_MEG_reg, i_MX_in_MEG_reg)
812         self.printText(h.b(u'DADOS DE EQUILÍBRIO (H'+h.sub('2')+')'+u')'+':')
813         self.printVectors(['Rf-5', 'Rf-2', 'Ls0'], h.i('b')+h.sub(MX)+h.sup('{H2O}'),
814             b_MX_in_H2O_reg, u'mol.kg'+h.sup('-1'), h.i('T'), T_MX_in_H2O_reg, 'K', u'Referência',
815             [BibRef[_] for _ in i_MX_in_H2O_reg], '')
816         self.printText(h.b('Total de pontos experimentais')+': '+str(len(b_MX_in_H2O_reg)))
817         self.printText(u'<br><br><br>'+h.b(u'AJUSTE POR REGRESSÃO (H'+h.sub('2')+')'+u')'+':')
818         fstr_b_MX_in_H2O = 'T, *theta: exp(theta[0]+theta[1]*T+theta[2]*log(T))'
819         fprint_b_MX_in_H2O = u'exp[θ'+h.sub('0')+u' + θ'+h.sub('1')+u'·'+h.i('T')+u' + θ'+h.sub(
820             '2')+u'·ln'+h.i('T')+u')]'

```

```

821 yprint_b_MX_in_H2O = h.i('b')+h.sub(MX)+h.sup('{H2O}')
822 global f_b_MX_in_H2O, theta_b_MX_in_H2O
823 f_b_MX_in_H2O, theta_b_MX_in_H2O = self.nl_regression(fstr_b_MX_in_H2O, fprint_b_MX_in_H2O,
824 yprint_b_MX_in_H2O, u'mol.kg'+h.sup('-1'), T_MX_in_H2O_reg, b_MX_in_H2O_reg,
825 [1, .001, 1])
826 self.printText('<br><br>'+h.b(u'DADOS DE EQUILÍBRIO (MEG)')+':')
827 self.printVectors(['Rf-5', 'Rf-2', 'Ls0'], h.i('b')+h.sub(MX)+h.sup('{MEG}'),
828 b_MX_in_MEG_reg, u'mol.kg'+h.sup('-1'), h.i('T'), T_MX_in_MEG_reg, 'K', u'Referência',
829 [BibRef[_] for _ in i_MX_in_MEG_reg], '')
830 self.printText(h.b('Total de pontos experimentais')+': '+str(len(b_MX_in_MEG_reg)))
831 self.printText('<br><br><br>'+h.b(u'AJUSTE POR REGRESSÃO (MEG)')+':')
832 fstr_b_MX_in_MEG = 'T, *theta: exp(theta[0]+theta[1]*T)'
833 fprint_b_MX_in_MEG = u'exp(θ'+h.sub('0')+u' + θ'+h.sub('1')+u'+h.i('T')+')'
834 yprint_b_MX_in_MEG = h.i('b')+h.sub(MX)+h.sup('{MEG}')
835 global f_b_MX_in_MEG, theta_b_MX_in_MEG
836 f_b_MX_in_MEG, theta_b_MX_in_MEG = self.nl_regression(fstr_b_MX_in_MEG, fprint_b_MX_in_MEG,
837 yprint_b_MX_in_MEG, u'mol.kg'+h.sup('-1'), T_MX_in_MEG_reg, b_MX_in_MEG_reg, [1, .001])
838 global mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT_reg, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E_reg
839 global ln_b_MX_in_H2O_MEG_E_reg, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E_reg
840 (mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT_reg, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E_reg,
841 ln_b_MX_in_H2O_MEG_E_reg, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E_reg) = self.f_excess(
842 b_MX_in_H2O_MEG_reg, x_MEG_SF_reg, T_reg)
843 global mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT_prd, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E_prd
844 global ln_b_MX_in_H2O_MEG_E_prd, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E_prd
845 (mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT_prd, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E_prd,
846 ln_b_MX_in_H2O_MEG_E_prd, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E_prd) = self.f_excess(
847 b_MX_in_H2O_MEG_prd, x_MEG_SF_prd, T_prd)
848 self.printText('<br><br>'+h.title(u'<br>DADOS DE EQUILÍBRIO DE SOLUÇÕES DE '+MX+' EM '
849 u'MISTURA DE SOLVENTES PARA AJUSTE POR REGRESSÃO<br>', 'gray', 'white'))
850 def fstr_mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT(X,*a):
851 x,t,f=X[0],X[1],0
852 for i in range(0,len(a),2):
853 f += (a[i]+a[i+1]*t)*x**(i/2)
854 f *= x*(1-x)
855 return f
856 s0 = h.sub(MX)+h.sup('{'+H2O+MEG+'}')
857 s1 = 'x'+s0
858 fprint_mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT = s1+'(1-'+s1+u') [θ'+h.sub('0')+u'+θ'+h.sub('1')+ \
859 u'T+(θ'+h.sub('2')+u'+θ'+h.sub('3')+T)'+s1+u'+(θ'+h.sub('4')+u'+θ'+h.sub('5')+T)'+ \
860 s1+h.sup('2')+']'
861 yprint_mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT = u' [μ'+h.sub('0')+s0+']'+h.sup('E')+u'/νRT'
862 global f_mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT, theta_mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT
863 self.printText(h.b(u'DADOS DE EQUILÍBRIO (H'+h.sub('2')+'+O+MEG)')+':')
864 self.printVectors(['Rf-5']*2+['Rf-2', 'Ls0'], h.i('x')+h.sub('MEG'), x_MEG_SF_reg, '',
865 h.i('b')+h.sub(MX)+h.sup('{H2O+MEG}'), b_MX_in_H2O_MEG_reg, u'mol.kg'+h.sup('-1'),
866 h.i('T'), T_reg, 'K', u'Referência', [BibRef[_] for _ in iBibRef_reg], '')
867 self.printText(h.b('Total de pontos experimentais')+': '+str(len(x_MEG_SF_reg))+<br>')
868 theta0 = random.rand(6)*100-200
869 (f_mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT, theta_mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT) = self.nl_regression((
870 fstr_mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT, ), fprint_mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT,
871 yprint_mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT, '', array([x_MEG_SF_reg, T_reg]),
872 mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT_reg, theta0)
873 self.pushButton_Run.setEnabled(False)
874 self.tabWidget.setEnabled(True)
875 QApplication.restoreOverrideCursor()
876
877 def f_plot(self, i):
878 if i:
879 T_choice = self.validateIsotherms(None)
880 if len(T_choice) < 1:

```

```

881         return
882     QApplication.setOverrideCursor(Qt.WaitCursor)
883     canvas.ax.clear()
884     self.textEdit_Statistics.clear()
885     self.printText(h.title(u'<br>RESUMO ESTATÍSTICO BÁSICO<br>', 'gray', 'white'), 1)
886     comboBoxes = [(self.comboBox_Plot1_y_C, self.comboBox_Plot1_y_solv,
887         self.comboBox_Plot1_y_C, self.comboBox_Plot1_x_T, self.comboBox_Plot1_y_solv),
888         (self.comboBox_Plot2_x_C_SF, self.comboBox_Plot2_x_solv,
889         self.comboBox_Plot2_y_C, self.comboBox_Isotherms_T, self.comboBox_Isotherms_mode),
890         (self.comboBox_Plot3_x_C_SF, self.comboBox_Plot3_x_solv,
891         self.comboBox_Plot3_y_F, self.comboBox_Isotherms_T, self.comboBox_Isotherms_mode),
892         (self.comboBox_Plot4_x_C_SF, self.comboBox_Plot4_x_solv,
893         self.comboBox_Plot4_y_F_E, self.comboBox_Isotherms_T, self.comboBox_Isotherms_mode)][i]
894     i_C, i_solv, i_F, i_T, i_mode = (_.currentIndex() for _ in comboBoxes)
895     solv = ['MEG', 'H2O'][i_solv]
896     ssolv = ['MEG', 'H2O'][i_solv]
897     s0, s1, f_T = r'\{\rm{', r'}\}\_{\rm{'+MX+'}}', lambda _: convertT(_, i_T)
898     ss0 = h.sub(MX)
899     unitsC = lambda _: [r'\ \left(\rm{mol\cdotdot '+['kg', 'L'][_%2]+'^{-1}}\right)', ''][_//2]
900     uunitsC = lambda _: [u'mol'+['kg', 'L'][_%2]+h.sup('-1'), ''][_//2]
901     if i:
902         s0 += 'H20+MEG'+s1
903         ss0 += h.sup(''+H20+MEG+'')
904         f0_x = lambda _: self.convertC_SF(_, i_C)
905         f_x = [lambda _: f0_x(_), lambda _: 1-f0_x(_)] [i_solv]
906         xlabel = 'xw'[i_C]+r''_{\rm{"+solv+'}}'
907         if i == 1:
908             f_y = lambda *_: self.convertC(_[0], _[1], _[2], i_F)
909             ylabel = 'bcxw'[i_F]+'^{''+s0+unitsC(i_F)
910             y_print, y_units = 'bcxw'[i_F]+ss0, uunitsC(i_F)
911         elif i == 2:
912             f_y, ylabel = [lambda *_: exp(_[0]), lambda *_: _[0]][i_F], \
913                 r'\ln\ '*i_F+r'\gamma^{''+s0
914             y_print, y_units = 'ln '*i_F+u'\gamma'+ss0, ''
915         else:
916             f_y, ylabel = lambda *_: _[0], '{\left[\mu^{0', r'\ln\ \gamma^{'',
917                 r'\ln\ b^{''[i_F]+s0+r'\right]}^{\rm{E}}'+r' / {\nu RT}*(not i_F)
918             y_print, y_units = '['+u'\mu'+h.sup('0'), u'\ln \gamma', '\ln b^'[i_F]+ \
919                 ss0+']'+h.sup('E')+u'/\nu RT*(not i_F), ''
920     else:
921         f_x = f_T
922         xlabel = r'T\ \left(\rm{'+UNITS_T[i_T]+r'}\right)'
923         f_y = lambda *_: self.convertC(_[0], _[1], _[2], i_F)
924         ylabel = 'bcxw'[i_F]+'^{''+s0+solv+s1+unitsC(i_F)
925         y_print, y_units = 'bcxw'[i_F]+ss0+h.sup(''+ssolv+''), uunitsC(i_F)
926     xlabel, ylabel = '$'+xlabel+'$', '$'+ylabel+'$'
927     def selectPoints(x_all, T_all, T):
928         return array([x for _, x in enumerate(x_all) if abs(T_all[_]-T) < 0.05])
929     def minmaxPlot(x, sizeExpansion=5, onlyPositive=False):
930         xMin, xMax, n = min(x), max(x), 100/sizeExpansion
931         dx = abs(xMax-xMin) / n
932         if onlyPositive:
933             return (xMin-dx) * (xMin-dx > 0), xMax+dx
934         return xMin-dx, xMax+dx
935     global handles, labels
936     handles, labels = [], []
937     Ycurve, Ypoints, nPoints = array([]), array([], 50)
938     x_all, T_all, i_all = [(x_MEG_SF_reg, T_reg, iBibRef_reg), (x_MEG_SF_prd, T_prd,
939         iBibRef_prd)][i_mode]
940     color, marker = f_gen(COLORS), f_gen(MARKERS)

```

```

941     if i:
942         if i_mode == 0 and i == 3 and i_F == 0 and set(T_choice).issubset(set(T_all)):
943             self.printText(u'Apresenta-se aqui uma estatística básica referente somente a{0} '
944                 u'isoterma{0} selecionada{0}. A estatística completa da regressão encontra-se '
945                 u'na aba "RELATÓRIO GERAL"<br><br>'.format('s'*(len(T_choice) > 1)), 1)
946         xMin, xMax, yMin, yMax = 0, 1, None, None
947         x_MEG_SF_0 = linspace(xMin, xMax, nPoints)
948         def fsolve_b_MX_in_H2O_MEG(b_MX_in_H2O_MEG, mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT, x_MEG_SF, T):
949             return mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT-self.f_excess(b_MX_in_H2O_MEG, x_MEG_SF, T)[0]
950         Plots, MARKERS, iBibRefs = [], [], []
951         Plot = mlines.Line2D([], [], color='k', linestyle='-', lw=2)
952         handles.append(Plot)
953         labels.append('Modelo JAFOSMS')
954         for j, Tj in enumerate(T_choice):
955             x_MEG_SF = concatenate((x_MEG_SF_0, selectPoints(x_all, T_all, Tj)))
956             mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT = f_mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT([x_MEG_SF, Tj],
957                 *theta_mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT)
958             b_MX_in_H2O, b_MX_in_MEG = self.Molalities_in_SingleSolvents(Tj)
959             b_MX_in_H2O_MEG = fsolve(fsolve_b_MX_in_H2O_MEG, self.linearMixingRule(b_MX_in_H2O,
960                 b_MX_in_MEG, x_MEG_SF), args=(mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT, x_MEG_SF, Tj))
961             if i == 1:
962                 y = f_y(b_MX_in_H2O_MEG, x_MEG_SF, Tj)
963                 y_all = [b_MX_in_H2O_MEG_reg, b_MX_in_H2O_MEG_prd][i_mode]
964             else:
965                 k = 3-(3-i_F)*(i == 3)
966                 y = f_y(self.f_excess(b_MX_in_H2O_MEG, x_MEG_SF, Tj)[k])
967                 y_all = [(mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT_reg, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E_reg,
968                     ln_b_MX_in_H2O_MEG_E_reg, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_reg), (
969                     mu0_MX_in_H2O_MEG_E_by_nuRT_prd, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_E_prd,
970                     ln_b_MX_in_H2O_MEG_E_prd, ln_gamma_MX_in_H2O_MEG_prd)][i_mode][k]
971             yMin = min(yMin, min(y)) if yMin else min(y)
972             yMax = max(yMax, max(y)) if yMax else max(y)
973             x, T = f_x(x_MEG_SF), f_T(Tj)
974             COLOR = color.next()
975             xCurve, yCurve, xPoints = x[:nPoints], y[:nPoints], x[nPoints:]
976             canvas.ax.plot(xCurve, yCurve, COLOR+'-', lw=2)
977             Plot = mpatches.Patch(color=COLOR)
978             handles.insert(j, Plot)
979             labels.insert(j, toStr(T)+' '+UNITS_T[i_T]+' ('+MODE[i_mode]+'))*(i_mode == 1
980                 or i == 3 and i_F == 0 and set(T_choice).issubset(set(T_all))))
981             if len(xPoints):
982                 yPoints = f_y(selectPoints(y_all, T_all, Tj), x_MEG_SF[nPoints:], Tj)
983                 yMin, yMax= min(yMin, min(yPoints)), max(yMax, max(yPoints))
984                 iPoints = selectPoints(i_all, T_all, Tj)
985                 for k in list(set(iPoints)):
986                     xPoints_k = [x_k for (x_k, i_k) in zip(xPoints, iPoints) if i_k == k]
987                     yPoints_k = [y_k for (y_k, i_k) in zip(yPoints, iPoints) if i_k == k]
988                     if k in iBibRefs:
989                         MARKER = MARKERS[iBibRefs.index(k)]
990                         Plot = mlines.Line2D([], [], color='w', marker=MARKER[0],
991                             markersize=MARKER[1])
992                     else:
993                         MARKER = marker.next()
994                         Plot = mlines.Line2D([], [], color='w', marker=MARKER[0],
995                             markersize=MARKER[1])
996                     multAppend(handles, Plot, labels, BibRef[k])
997                     multAppend(MARKERS, MARKER, iBibRefs, k)
998                     Plots.append([xPoints_k, yPoints_k, COLOR, MARKER])
999                 yCurve = y[nPoints:]
1000                 Ycurve, Ypoints = concatenate((Ycurve, yCurve)), concatenate((Ypoints,

```

```

1001         yPoints))
1002     for Plot in Plots:
1003         canvas.ax.plot(Plot[0], Plot[1], Plot[2]+Plot[3][0], markersize=Plot[3][1])
1004     else:
1005         self.printText(u'A estatística completa da regressão encontra-se na aba "RELATÓRIO '
1006             'GERAL"<br><br>', 1)
1007         (b_MX_in_solv, T_MX_in_solv, i_MX_in_solv, f_b_MX_in_solv, theta_b_MX_in_solv, x_MEG_SF
1008             ) = [(b_MX_in_MEG_reg, T_MX_in_MEG_reg, i_MX_in_MEG_reg, f_b_MX_in_MEG,
1009                 theta_b_MX_in_MEG, 1), (b_MX_in_H2O_reg, T_MX_in_H2O_reg, i_MX_in_H2O_reg,
1010                 f_b_MX_in_H2O, theta_b_MX_in_H2O, 0)][i_solv]
1011         xMin, xMax = minmaxPlot(T_MX_in_solv)
1012         xMin *= (xMin > 0)
1013         T = linspace(xMin, xMax, nPoints)
1014         xCurve, yCurve = f_x(T), f_y(f_b_MX_in_solv(T, *theta_b_MX_in_solv), x_MEG_SF, T)
1015         xMin, xMax, yMin, yMax = min(xCurve), max(xCurve), min(yCurve), max(yCurve)
1016         labels.append(u'Regressão')
1017         COLOR = color.next()
1018         Plot, = canvas.ax.plot(xCurve, yCurve, COLOR+'-', lw=2)
1019         handles.append(Plot)
1020         iBibRef = list(set(i_MX_in_solv))
1021         for j, k in enumerate(iBibRef):
1022             T = array([T for T, _ in zip(T_MX_in_solv, i_MX_in_solv) if _ == k])
1023             xPoints = f_x(T)
1024             yPoints = f_y(array([b for b, _ in zip(b_MX_in_solv, i_MX_in_solv) if _ == k]
1025                 ), x_MEG_SF, T)
1026             xMin, xMax, yMin, yMax = (min(xMin, min(xPoints)), max(xMax, max(xPoints)),
1027                 min(yMin, min(yPoints)), max(yMax, max(yPoints)))
1028             COLOR, MARKER = color.next(), marker.next()
1029             Plot, = canvas.ax.plot(xPoints, yPoints, COLOR+MARKER[0], markersize=MARKER[1])
1030             multAppend(handles, Plot, labels, BibRef[k])
1031             yCurve = f_y(f_b_MX_in_solv(T, *theta_b_MX_in_solv), x_MEG_SF, T)
1032             Ycurve, Ypoints = concatenate((Ycurve, yCurve)), concatenate((Ypoints, yPoints))
1033         self.calculateBasicStatistics(Ycurve, Ypoints, y_print, y_units, 1)
1034         self.changeSize(1)
1035         canvas.ax.set_xlabel(xLabel)
1036         canvas.ax.set_ylabel(yLabel)
1037         canvas.ax.grid(True)
1038         canvas.ax.set_xlim(minmaxPlot(array([xMin, xMax])))
1039         canvas.ax.set_ylim(minmaxPlot(array([yMin, yMax])))
1040         self.changeSize(2)
1041         self.tabWidget.setTabEnabled(3, True)
1042         self.tabWidget.setCurrentIndex(3)
1043         QApplication.restoreOverrideCursor()
1044
1045
1046 def main():
1047     app = QApplication(sys.argv)
1048     form = JAFOSMS()
1049     form.show()
1050     sys.exit(app.exec_())
1051
1052
1053 if __name__ == '__main__':
1054     main()

```

D.6 Arquivo com Dados de Entrada

Nestes arquivos os itens em cada linha são separados por ponto e vírgula (;), sendo que todos os espaços e tabulações imediatamente antes e imediatamente após o ponto e vírgula são desconsiderados como informação, possuindo efeito apenas cosmético. O primeiro item em cada linha significa o tipo da variável apresentada ou, caso seja nulo (espaços e/ou tabulações), significa a continuação da informação referente a variável anteriormente apresentada. Os tipos das variáveis podem ser: `int`, `float`, `str` e `unicode`, ou ainda o tipo com aplicação especial: `vectors`, que é utilizado na citação de variáveis que são vetores. Por meio deste tipo especial, declara-se os vetores nas colunas formadas pela separação de idêntica quantidade de ponto e vírgula, sendo que na primeira linha de cada coluna é citado o tipo do vetor, na segunda o nome do vetor, na terceira as unidades dos dados contidos no vetor e, por último, nas linhas seguintes, os dados do vetor. Todos os dados do tipo `float` devem utilizar vírgula (,) como ponto decimal.

D.6.1 Arquivo principal

Neste arquivo, as linhas de 1 a 5 informa o vetor `ions`, ou seja, o vetor com o nome do cátion e do ânion. As linha 6 e 7 informam as variáveis respectivamente `z_M` e `z_X`, ou seja, as cargas dos íons. As linha 8 e 9 informam as variáveis respectivamente `nu_M` e `nu_X`, ou seja, os coeficientes estequiométricos dos íons. As linha 10 e 11 informam as variáveis respectivamente `M_MX` e `Delta_tr_G0_H2O_to_MEG`, ou seja, respectivamente a massa molar de MX e a Energia Livre de Gibbs de Transferência da água para o MEG. As linhas seguintes contém o vetor `DataFilename` com o nome dos arquivos com dados de equilíbrio a serem utilizados.

Como exemplo, segue o arquivo de dados de entrada principal, utilizado nesta tese de doutorado, para o KCl:

```

Principal.in
1  vectors ; str
2      ; ions
3      ;
4      ; K
5      ; Cl
6  int   ; z_M ; 1
7  int   ; z_X ; 1
8  int   ; nu_M ; 1
9  int   ; nu_X ; 1
10 float ; M_MX ; 74,5550 ; g·mol<sup>-1</sup>
11 float ; Delta_tr_G0_H2O_to_MEG ; 7000 ; J·mol<sup>-1</sup>
12 vectors ; str
13      ; DataFilename
14      ;
15      ; data_KCl_Chivone-Filho1993.dat
16      ; data_KCl_Isbin1945.dat
17      ; data_KCl_Kraus1964.dat
18      ; data_KCl_Lide2009.dat

```

```

19 ; data_KCl_Linke1965.dat
20 ; data_KCl_Trimble1931.dat
21 ; data_KCl_Zhou2010.dat

```

D.6.2 Arquivo específico

Neste arquivo, a linha 1 informa a variável `BibRef`, ou seja, a variável que contém a informação de referência bibliográfica dos dados experimentais presentes neste arquivo. A linha 2 informa a variável `DataType`, ou seja, o número de referência das unidades dos dados experimentais presentes no arquivo. As linhas seguintes contém os vetores com os dados de equilíbrio contidos na respectivas variáveis citadas na linha 4.

Como exemplo, segue um dos arquivos de dados de entrada específico que contém um conjunto de dados de equilíbrio, utilizado nesta tese de doutorado, para o KCl:

Experimentos.dat

```

1 str ; BibRef ; Trimble (1931)
2 int ; DataType ; 1
3 vectors ; float ; float ; float ; float ; str
4 ; w_MEG_SF ; m_H2O_MEG ; m_KCl ; T ; usage
5 ; ; g ; g ; °C ;
6 ; 0,0000 ; 100 ; 37,18 ; 30 ; REGR
7 ; 0,1933 ; 100 ; 28,16 ; 30 ; REGR
8 ; 0,4010 ; 100 ; 19,80 ; 30 ; REGR
9 ; 0,5898 ; 100 ; 13,43 ; 30 ; REGR
10 ; 0,7942 ; 100 ; 8,40 ; 30 ; REGR
11 ; 1,0000 ; 100 ; 5,37 ; 30 ; REGR

```